

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. թարգմանիչ), Տ. Վ. Գրմաշյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмолян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тадаян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барскамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ

Т. А. ГАРИБЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VI 1971

Изучалось зарождение цепей в реакциях окисления водорода и предельных углеводородов (CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8), а также первичный акт распада галогенных алкилов (CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$). Показано, что зарождение цепей в изученных системах может протекать по двум механизмам. При низких температурах образование радикалов происходит преимущественно по гетерогенному пути, при высоких — по гомогенному.

Определены энергии активации элементарных реакций зарождения цепей. Полученные значения близки к эндотермическим соответствующих реакций



Рис. 6, библиографические ссылки 4.

В работе [1] была предпринята первая попытка изучить стадию зарождения цепей методом вымораживания радикалов в реакции окисления водорода. Обнаружены значительные количества радикалов HO_2 , образование которых объяснено реакцией $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}$. В настоящей работе это исследование систематизировано с целью применения предложенного принципа не только к реакции термического окисления водорода, но и к широкому классу реакций термического окисления и распада различных углеводородов. Использована методика, подробно описанная в [2].

Смесь реагента с кислородом, разбавленная двуокисью углерода, служащей матрицей радикалов, при общем давлении, не превышающем 1 тор, пропускалась с большой скоростью через кварцевый реактор ($d=0,8$ см, $l=10$ см), обогреваемый электрической печкой. Опыты проводились в реакторе, промытом 10%-ным раствором плавиковой кислоты, с последующей обработкой хромовой смесью и самой реакцией при 500° . Хорошая воспроизводимость опытов достигалась через несколько дней такой обработки. Образующиеся в результате реакции радикалы выносились общим потоком из зоны реакции, конденсировались на пальцеобразном отростке сосуда Дьюара, охлаждаемом жидким азотом. вымороженные радикалы регистрировались прибором ЭПР в процессе их

накопления, так как охлаждаемый отросток с начала опытов помещался в резонатор ЭПР. С целью достижения оптимальных условий вымораживания заранее выбиралось соотношение реагента к матрице. Для получения количественной информации вначале для каждой температуры и давления подбирались такие условия опытов, при которых накопление радикалов на холодной поверхности происходило с постоянной скоростью. В ходе этих опытов выяснилось, что для смесей с общим давлением до 0,25 тор накопление радикалов протекает по линейному закону в течение часа. С повышением давления это время сокращается, что, по-видимому, связано с нарушением теплового режима накопления радикалов. Изучалась также кинетика накопления радикалов в ходе реакции. Показано, что накопление радикалов протекает прямо пропорционально времени контакта в реакторе до 0,05—0,07 сек. На рисунке 1,

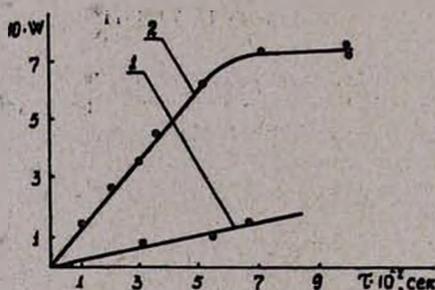


Рис. 1. Кинетика накопления HO_2 радикалов для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10 \text{CO}_2$, с общим давлением 0,1 мм рт. ст. при: 1 — 520; 2 — 670°.

для примера, приведены результаты, полученные при 520 и 670°. Следует отметить, что при заполнении реактора насадкой линейный рост выхода радикалов наблюдается до гораздо больших времен контакта. Исходя из результатов, полученных в предварительных опытах, исследования проводились в реакторе при временах контакта меньших 0,05 сек и условиях эксперимента, укладывающихся в область линейного закона накопления радикалов.

Изучение процесса зарождения цепи в ходе окисления водорода

На рисунке 2 представлена кинетика накопления радикалов HO_2 при 690° для трех давлений смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10 \text{CO}_2$, откуда следует, что увеличение давлений приводит к уменьшению выхода радикалов. Это, по-видимому, связано не только с ухудшением условий стабилизации радикалов, но и с увеличением объемной рекомбинации. Для нахождения энергии активации реакции зарождения радикалов в исследованных системах нами изучены зависимости скоростей их накопления от температуры при постоянном времени контакта. Под скоростью накопления W подразумевается интенсивность I зарегистрированного сигнала ЭПР

радикалов, полученная в течение одного и того же периода их накопления.

На рисунке 3 приведена зависимость $\lg W$ от $\frac{1}{T}$. Кривые 1 и 2 получены на основании данных опытов с исходной смесью $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10\text{CO}_2$ при $P_{\text{общ.}} = 0,05$ и $0,1$ тор, соответственно; остальные—из опытов с

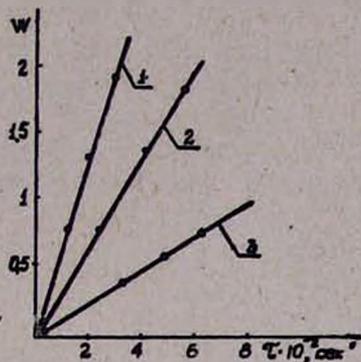


Рис. 2. Кинетика накопления NO_2 радикалов при 690° для смеси состава $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10\text{CO}_2$ с общим давлением: 1—0,05; 2—0,1; 3—0,25 тор.

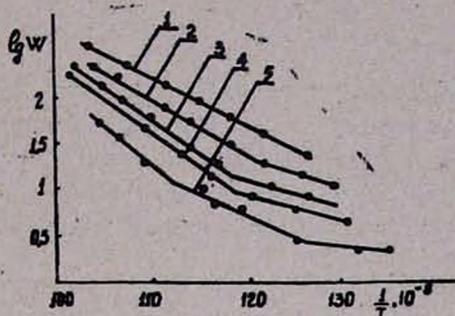


Рис. 3. Температурная зависимость скорости накопления NO_2 радикалов: 1 и 2 для состава $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 10\text{CO}_2$ с общим давлением 0,05 и 0,1 тор, соответственно; 3 и 4 для состава $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 6\text{CO}_2$ с общим давлением 0,25 и 0,6 тор, соответственно; 5—для состава $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 30\text{CO}_2$ с общим давлением 0,4 тор.

разным соотношением реагентов и CO_2 при различных начальных давлениях. Из рисунка видно (кр. 2, 3, 4, 5), что имеются две разные области температур, в которых соблюдается закон Аррениуса: низкотемпературная и высокотемпературная. Низкотемпературную область мы связываем [1] с гетерогенным зарождением цепей, высокотемпературную—с гомогенным. На кривой 5 отчетливо видно наличие этих и переходной областей, в которых имеет место наложение двух процессов—гетерогенного и гомогенного зарождения цепей. Из наклона прямой, полученной для высокотемпературной области кривой 5, $E_{\text{эфф.}} \sim 47$ ккал/моль, в низкотемпературной области $E_{\text{эфф.}} \sim 6-8$ ккал/моль.

Для оценки эффективной энергии активации зарождения радикалов в высокотемпературной области по кривым 2, 3 и 4, где нет четкого разграничения между гетерогенной и гомогенной областями, очевидно, необходимо было ввести соответствующие поправки, поскольку на гомогенную реакцию накладывалась гетерогенная составляющая. Эта поправка вводилась следующим образом. В каждом случае производилась экстраполяция прямых логарифма скорости накопления радикалов, полученных для гетерогенной части, в область высоких температур и определялось значение скорости гетерогенной составляющей для этих температур. Затем от значения суммарной скорости накопления, полученной

для высокотемпературной области, вычиталась гетерогенная составляющая. Полученные значения, представляющие гомогенные скорости накопления радикалов, вновь представлялись в Аррениусовых координатах. Из полученных прямых определялись эффективные энергии активации гомогенного зарождения цепей. В результате оказалось, что и в этих случаях (соответствующих данным, представленным кривыми 2, 3, 4) $E_{эфф.} \sim 47$ ккал/моль. Эта величина близка к ранее полученной [1].

Рассматривая зависимость $\lg W$ от $\frac{1}{T}$, полученную на основании опытных данных для самого низкого давления $P_{общ.} = 0,5$ тор (кр. 1), мы видим, что здесь нет разграничения между гомогенной и гетерогенной составляющими. Прямая 1 практически параллельна промежуточному отрезку кривой 5, представляющему наложение скоростей образования радикалов по обоим механизмам.

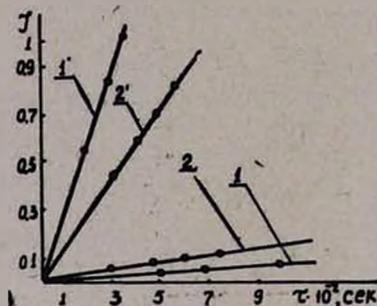


Рис. 4. Кинетика накопления NO_2 радикалов при 525 и 740°: 1 и 1' в реакторе без насадки; 2 и 2' в реакторе с кварцевой насадкой.

Эффективная энергия активации, определенная из наклона прямой 1, оказалась равной 24 ккал/моль, т. е. величине значительно меньшей $E_{эфф.}$ гомогенного зарождения цепей и больше $E_{эфф.}$ гетерогенного зарождения.

Чтобы окончательно удостовериться в правильности вывода о наличии в реакции окисления водорода двух механизмов зарождения были поставлены специальные опыты в пустом и заполненном кварцевой насадкой реакторах ($S/V = 0,53$ и $2,4$, соответственно). Полученные результаты для двух температур, характеризующих каждую область (520 и 740°), приводятся на рисунке 4. Как видим, при низкой температуре выход радикалов в пустом реакторе (кр. 1') значительно меньше, чем в заполненном насадкой (кр. 2'). При высокой температуре (740°), наоборот, заполнение реактора насадкой существенно понижает выход радикалов. Этот факт также говорит о том, что при низких температурах образование радикалов действительно происходит по гетерогенному пути (увеличение удельной поверхности увеличивает генерацию радика-

лов), а при высоких температурах—по гомогенному. В этом случае увеличение удельной поверхности больше способствует гибели радикалов. Для определения истинного значения ($E_{\text{ист.}}$) элементарного акта зарождения радикалов в гомогенной и гетерогенной температурных областях необходимо учесть энергию активации гибели HO_2 на поверхности реактора, обработанного HF , и реакцию в течение длительного времени. Как показано в [3], на таких поверхностях энергия активации гибели HO_2 близка к 10 ккал/моль , таким образом, энергия активации акта гомогенного зарождения цепи должна иметь величину, близкую к 57 ккал/моль . Это значение совпадает с эндотермикой элементарного акта $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H} - 56 \text{ ккал/моль}$. Для гетерогенной области соответственно $E_{\text{ист.}} \approx 16 - 18 \text{ ккал/моль}$.

Исследование процесса зарождения цепи при окислении предельных углеводородов

Реакция углеводородов с кислородом изучалась на примере метана, этана и пропана при соотношении углеводород : кислород : $\text{CO}_2 = 1 : 1 : 10$. Общее давление реагирующей смеси составляло $0,05 \text{ тор}$. Область температур $450 - 712^\circ$.

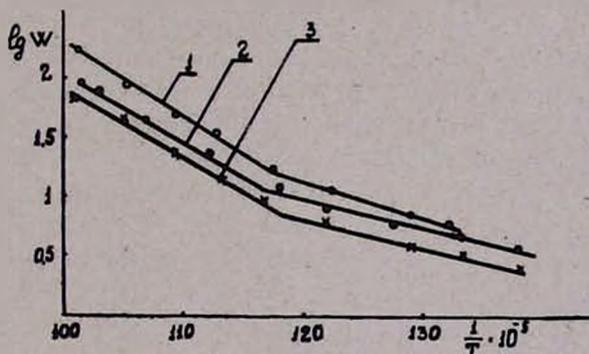


Рис. 5. Температурная зависимость скорости накопления радикалов в реакциях окисления: 1 — метана; 2 — этана; 3 — пропана, при общем давлении смеси $0,05 \text{ тор}$.

Давление смеси специально бралось минимальным с тем, чтобы исключить возможность развития цепей с участием первично возникающих радикалов. На рисунке 5 даны зависимости $\lg W - \frac{1}{T}$, полученные на основании опытных данных по кинетике накопления перекисных радикалов при разных температурах, в ходе окисления метана (кр. 1), этана (кр. 2) и пропана (кр. 3). Как видим, и в данных случаях наблюдаются две температурные области образования радикалов.

Величины эффективных энергий активации, определенные из наклона прямых в области низких температур, оказались равными для ме-

тана $\sim 14,5$; этана ~ 12 ; пропана ~ 12 ккал/моль. В области высоких температур полученные значения эффективных энергий активации — $\sim 31, 27$ и 28 ккал/моль соответственно для метана, этана и пропана.

После введения поправки, учитывающей гетерогенную составляющую реакции, для $E_{\text{эф.}}$ скорости накопления радикалов HO_2 и RO_2 в реакциях окисления метана, этана и пропана в гомогенной области получены следующие величины $48, 44$ и 42 ккал/моль, соответственно.

Для нахождения истинной энергии активации должна быть учтена энергия активации гибели образующихся радикалов. Суммарную энергию активации можно принять равной $\sim 6-10$ ккал/моль (первая величина относится к энергии активации гибели радикалов RO_2 и пока точно не определена). Следовательно, для истинной энергии активации зарождения цепей в реакциях окисления метана, этана и пропана получим величины, близкие к тепловым эффектам реакций



Как показано в работах [2, 4], образующийся в этих реакциях радикал R , даже в присутствии следов кислорода, быстро реагирует с образованием RO_2 .

Изучение распада галоидалкилов в присутствии кислорода

Распад галоидных алкилов изучался в присутствии кислорода, так как образующиеся алкильные радикалы (легче бутильных) трудно вымораживаются при температурах жидкого азота даже при наличии матрицы. Образовавшиеся в ходе распада алкильные радикалы в присутствии O_2 быстро превращаются в долгоживущие и легковымораживаемые перекисные радикалы [2].

Опыты проводились при тех же соотношениях между галоидалкилом, кислородом и CO_2 , что и в случае углеводородов. Общее давление $0,05$ тор. Окончательные результаты, полученные по распаду $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ в координатах Аррениуса, приводятся на рисунке 6.

Из этих данных видно, что в тех случаях, когда реакция изучалась в более широком температурном интервале (кр. 1 и 2) по прежнему выявлялись две области протекания реакций.

При низких температурах эффективная энергия активации генерации радикалов в случае $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (кр. 1) и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ (кр. 2) составляют ~ 21 ккал/моль. При высоких температурах $E_{\text{эф.}}$, полученные непосредственно из наклона

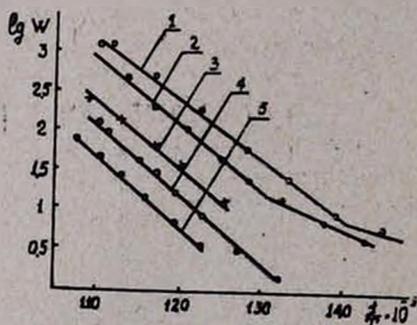


Рис. 6. Температурная зависимость скорости накопления RO_2 радикалов в реакциях окисления: 1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; 2 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$; 3 — CH_3J ; 4 — $\text{C}_2\text{H}_7\text{Br}$; 5 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

приведенных прямых, составляют для $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 38; $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 36; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — 43; $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ — 41 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ — 40 ккал/моль.

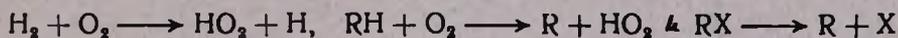
Если считать, что во всех случаях $E_{\text{эф}}$ гетерогенного образования радикалов имеет одинаковую величину, составляющую ~21 ккал/моль, и на основании этого пересчитать скорости гомогенного процесса образования радикалов при высоких температурах, то для $E_{\text{эф}}$ получаются следующие величины: для $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 46,4; $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ — 44,0; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ — 52,5; $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ — 50,0 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ — 49,0 ккал/моль. Если учесть энергию активации гибели радикалов на поверхности реактора (принимая ее 6 + 10 ккал/моль), можно получить значения, близкие к энергиям разрываемых C — X связей, где X — галоидный атом.

ՇՂԹԱՆՆԵՐԻ ԶՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ք. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ջրածնի շերմային օքսիդացման ընթացքում շղթաների ծնման ռեակցիաների որոշման առաջնորդում առաջարկված ճղանալը ներկա աշխատանքում զարգացրել և տարածել ենք սահմանային ածխաջրածինների և հալոգենալկիլների օքսիդացման ռեակցիաների վրա: Ջրածինը թթվածնի հետ ռեակցիայի մեջ մղտնելու օրինակով որոշվել են այն սահմանային ճնշումները և կոնտակտի ժամանակները, որոնց մարզում կարելի է կատարել հետազոտությունները: Յուլյց է տրված, որ առանձին թիմերում (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ և $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ թթվածնի հետ) ջրածնի օքսիդացման ռեակցիային նման առկա է շղթաների ծնման երկու մեխանիզմ՝ ցածր շերմաստիճանային՝ տարասեռ, և բարձր շերմաստիճանային՝ համասեռ: Յուլյց է տրված, որ ցածր շերմաստիճանային մարզում S/V -ի մեծացումը հանգեցնում է շղթայի ծնման արագության աճի, իսկ բարձրում՝ նրա անկման: Որոշված են շղթաների ծնման տարրական ռեակցիաների ակտիվացման իրական էներգիաները: Ստացված արդյունքները վերագրել ենք հետևյալ ռեակցիաներին՝



Բարձր շերմաստիճաններում այս ռեակցիաներն ընթանում են ծավալում, ցածր շերմաստիճաններում՝ ռեակտորի մակերեսին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 1114, (1969).
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
3. Н. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, А. С. Саакян, Арм. хим., ж., 23, 13 (1971).

ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ И АМИНОВ НА КИНЕТИКУ
 ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА. IV

Р. Г. МЕЛКОНЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и **О. А. ЧАЛТЫКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 17 V 1971

Изучено влияние моно-, ди-, триэтаноламинов, диэтиламина, этилдиэтанолamina (ЭДА) и метилового эфира диэтиламиноэтанола на кинетику фотополимеризации винилацетата в интервале 25—40°. Триэтаноламин не влияет на скорость фотополимеризации винилацетата и на среднюю степень полимеризации. При увеличении исходных концентраций моно-, диэтаноламинов и диэтиламина скорость фотополимеризации винилацетата уменьшается. Средняя степень полимеризации не меняется. Этилдиэтаноламин и метиловый эфир диэтиламиноэтанола увеличивают скорость фотополимеризации винилацетата; при этом концентрация насыщения зависит от температуры и природы аминсоединения, влияющих и на средний молекулярный вес полученного полимера. Зависимость констант скорости передачи цепи выражается следующими уравнениями:

$$K_{\text{пер. (ЭДА)}} = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

$$K_{\text{пер. (ДЭАЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 5.

Полимеризация почти всех классических мономеров в массе или в присутствии малых добавок разбавителей протекает с самоускорением.

Это явление в литературе известно под названием эффекта Тромсдорфа или гелевого эффекта. Подавление этого эффекта имеет большое практическое значение в производстве полимеров. В работах [1, 2] было установлено, что при применении для полимеризации винилацетата в качестве инициатора системы перекись бензоила—триэтаноламин до 92—94%-ой конверсии соблюдается стационарное течение процесса. В этих работах, по мнению авторов, один из продуктов взаимодействия перекиси бензоила с триэтаноламином является ингибитором полимеризации винилацетата.

Учитывая вышесказанное, для выявления механизма непосредственного влияния различных аминсоединений на кинетику фотополимеризации винилацетата нами изучено влияние некоторых аминсоединений на фотополимеризацию винилацетата в массе в интервале 25—40°, в отсутствие перекисей. Метод эксперимента, а также очистка исходных веществ подробно описаны в работе [3]. Предварительными опытами установлено, что исследованные аминсоединения не участвуют в первичном фотохимическом акте поглощения кванта света. Средние молекулярные веса полученных полимеров (ПВА) определялись вискозиметрически. Вязкость ПВА определялась в метаноле при 25°, когда ПВА

получался в присутствии ди- и триэтанолamines и в ацетонных растворах при 30°, когда фотополимеризация винилацетата изучалась в присутствии моноэтанолamina, диэтиламина, этилдиэтанолamina и метилового эфира диэтиламиноэтанола.

Влияние триэтанолamina. С увеличением исходных концентраций ТРЭА скорость фотополимеризации винилацетата практически не меняется, из чего следует, что ТРЭА не влияет на элементарные акты иницирования, роста и обрыва цепей. Вискозиметрические измерения показали, что средняя степень полимеризации в присутствии триэтанолamina не меняется, следовательно полимерные радикалы не взаимодействуют с молекулами триэтанолamina.

Таблица 1

[ДЭА] ₀ · 10 ³ , моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,80	8,80	1,65	10,84	1,50	13,00	1,35
1,0	—	—	—	—	—	—	11,50	1,35
1,5	7,10	1,80	7,90	1,64	—	—	—	—
2,0	—	—	—	—	8,75	1,51	10,30	1,35
3,0	6,70	1,81	7,20	1,645	7,50	1,51	8,80	1,34
4,0	6,40	1,79	6,60	1,64	7,00	1,50	7,70	1,34

Влияние диэтанолamina. В таблице 1 приведена зависимость скорости фотополимеризации винилацетата в интервале исходных концентраций диэтанолamina 1—4 · 10⁻³ моль/л при 25—40°.

Из этой таблицы следует, что при увеличении исходных концентраций диэтанолamina скорость фотополимеризации уменьшается, причем его замедляющее действие усиливается с повышением температуры. Средний молекулярный вес полученного полимера не зависит от исходных концентраций диэтанолamina.

Таблица 2

[МА] ₀ · 10 ³ , моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
1	7,21	1,40	7,91	1,40	9,10	1,38	11,10	1,38
2	6,60	1,39	7,10	1,39	8,10	1,39	9,20	1,39
3	6,03	1,41	6,42	1,40	7,00	1,39	7,50	1,37
4	5,40	1,40	5,70	1,39	6,00	1,40	6,30	1,39

Влияние моноэтанолamina. Моноэтанолamin оказывает аналогичное с диэтанолaminом влияние на скорость фотополимеризации винилацетата и на средний молекулярный вес полимера. Из таблицы 2 видно, что при данной температуре с увеличением начальных концентраций моноэтанолamina скорость фотополимеризации винилацетата уменьшается несколько больше, чем в случае диэтанолamina.

С повышением температуры уменьшение скорости фотополимеризации становится более наглядным.

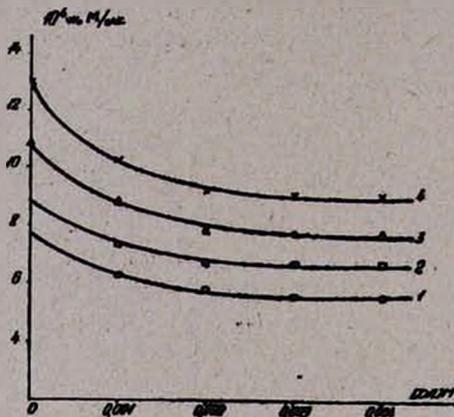


Рис. Зависимость скорости фотополимеризации винилацетата от исходных концентраций диэтиламина при 25—40°.

Влияние диэтиламина (ДА) аналогично влиянию триэтиламина [4]. Из рисунка следует, что скорость фотополимеризации уменьшается с увеличением концентрации диэтиламина до некоторой предельной концентрации, по достижении которой увеличение концентрации не приводит к изменению скорости фотополимеризации, и значение предельной концентрации зависит от температуры. Диэтиламин тоже не влияет на среднюю степень полимеризации винилацетата.

Влияние этилдиэтанолamina (ЭДА). Установлено, что при увеличении концентрации диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) скорость фотополимеризации увеличивается до некоторой концентрации, выше которой становится независимой от нее [5]. Кроме того ДЭАЭ уменьшает среднюю степень полимеризации винилацетата. Аналогичное влияние оказывает этилдиэтанолamin на кинетику фотополимеризации винилацетата.

Из данных таблицы 3 видно, что и в этом случае имеется некая «концентрация насыщения», зависящая от температуры. По известному уравнению Майо рассчитан коэффициент передачи цепи через молекулу этилдиэтанолamina

$$\frac{1}{\bar{P}} = \text{const} \frac{W}{[M]^2} + C_M + C_{ЭРА} \frac{[ЭДА]}{[ВА]} \quad (1)$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_{\text{ЭПА}} \frac{[\text{ЭДА}]}{[\text{ВА}]}, \quad (2)$$

где

$$\frac{1}{\bar{P}_0} = \text{const} \frac{W}{[M]^2} + C_M \quad (3)$$

\bar{P} — средняя степень полимеризации; C_M — коэффициент передачи через молекулу винилацетата; $[\text{ВА}]$ и $[\text{ЭДА}]$ — молярные концентрации мономера и аминоспирта. Для абсолютной константы скорости элементарного акта передачи цепи нами получено:

$$K_{\text{пер.}}(\text{ЭДА}) = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (4)$$

Таблица 3

[ЭДА] ₀ моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
0,013	12,10	1,48	14,20	1,50	16,50	1,51	18,30	1,53
0,026	16,50	1,56	18,60	1,60	20,80	1,63	23,30	1,66
0,039	20,00	1,66	21,70	1,71	24,16	1,78	26,20	1,83
0,052	21,70	1,74	23,60	1,83	25,20	1,90	26,60	1,97
0,065	22,91	1,80	23,93	—	25,20	—	26,60	—
0,078	—	—	—	—	25,15	—	—	—

Влияние метилового эфира диэтиламиноэтанола сходно с влиянием этилдиэтанолamina. Основные кинетические параметры приведены в таблице 4.

Таблица 4

[ДЭАЭФ] ₀ моль/л	25°		30°		35°		40°	
	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴	W ₀ · 10 ⁴ , м · сек ⁻¹	1/ P̄ · 10 ⁴
0	7,70	1,39	8,80	1,39	10,84	1,39	13,00	1,38
0,02	13,30	1,59	15,00	1,61	18,30	1,63	20,80	1,68
0,04	16,20	1,83	18,30	1,89	20,83	1,95	24,20	1,98
0,06	18,30	2,02	20,00	2,09	22,60	2,20	24,20	2,25
0,08	19,60	2,25	20,80	2,35	22,70	2,46	24,20	2,60

(Вискозиметрические измерения при опытах в присутствии этилдиэтанолamina и аминоэфира проведены в ацетоне). И в этом случае ана-

логичным образом рассчитано абсолютное значение константы скорости элементарного акта передачи цепи через молекулу аминозефира.

$$K_{\text{пер. (ДЭЛЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.} \quad (5)$$

ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՖՈՏՈԳՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ: IV.

Ռ. Գ. ՄԵԼԿՈՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ և **Օ. Օ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 25-40° ջերմաստիճանային տիրույթում դիէթիլամինի մոնո-, դի-, տրիէթանոլամինների, դիէթիլամինաէթանոլի մեթիլեթերի ազդեցությունը վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման կինետիկայի վրա: Ստացված տվյալների հիման վրա հաստատված է, որ տրիէթանոլամինը չի ազդում ոչ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագության, ոչ էլ պոլիմերացման միջին աստիճանի վրա: Մոնոէթանոլամինի դիէթանոլամինի և դիէթիլամինի ներկայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագությունն ընկնում է: Դիէթիլամինի համար գոյություն ունի հազեցման կոնցենտրացիա, որից բարձրի դեպքում ֆոտոպոլիմերացման արագությունն ամինի կոնցենտրացիայից անկախ է դառնում: Մածուցիկաչափությունները պարզված է, որ այս երեք ամինամիացությունները շղթա շին փոխանցում: Էթիլդիէթանոլամինի և դիէթիլամինաէթանոլի մեթիլեթերի ներկայությամբ վինիլացետատի ֆոտոպոլիմերացման արագությունն աճում է. սակայն նկատվում է հազեցման կոնցենտրացիա, որը կախված է ջերմաստիճանից և այդ երկու ամինամիացությունների համար տարբեր է: բացի դրանից, նրանց ներկայությամբ նվազում է պոլիմերացման միջին աստիճանը: Նշված ամինամիացությունների համար հաշված է շղթայի փոխանցման տարրական ակտի արագության հաստատումը՝

$$1) K_{\text{пер. (ЭДЛ)}} = 1,56 \cdot 10^{10} \exp(-11500/RT) \text{ л/мол} \cdot \text{վրկ.}$$

$$2) K_{\text{пер. (ДЭЛЭФ)}} = 1,56 \cdot 10^9 \exp(-10100/RT) \text{ л/мол} \cdot \text{վրկ.}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 375 (1968).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 22, 384 (1969).
3. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Уч. записки ЕГУ (серия естеств. наук), № 2, 25 (1970).
4. Н. М. Бейлерян, Р. Г. Мелконян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 24, 203 (1971).
5. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XVII. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ Rh/Al_2O_3 ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. А. АЛЧУДЖАН, В. А. АРУТЮНЯН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VII 1969

Исследовано влияние водорода, воздуха, азота на каталитическую активность $Rh(0,16)/Al_2O_3$ катализатора гидрирования бензола при различных температурах (20—400°). Показано, что отравляющее действие водорода увеличивается при повышении температуры.

Рис. 2, библиографических ссылок 10.

Родий является одним из интересных гидрогенизационных катализаторов.

Это переходный элемент, с недостроенной *d*-оболочкой, атом которого содержит 3 неспаренных электрона. Родий обладает высоким парамагнетизмом, его атомная восприимчивость при 20° равна $100 \cdot 10^{-6}$ [1]. По некоторым данным родий, как катализатор, обладает в ряду переходных металлов наиболее благоприятным параметром решетки, что установлено в случае гидрирования этилена [2], и наиболее благоприятным весом *d*-состояния по Полингу [3], с чем связывают его высокую каталитическую активность [4]. Однако, точная оценка активностей катализаторов, которая пригодилась бы для сравнительных целей, особенно если это относится к созданию теории катализатора, весьма сложна. В частности, в случае гидрирования на переходных металлах и их сплавах следует учесть возможное влияние водорода на активность катализатора. Водород подчас дезактивирует палладиевый катализатор в случае *o*-л превращения водорода [5] и гидрирования бензола [6]. При этом считается, что *s*-электроны поглощенного палладием водорода спариваются с *d*-электронами палладия, вследствие чего активность катализатора уменьшается, если ответственными за катализ являются *d*-электроны переходных металлов. Однако связывать активность катализатора только с числом неспаренных электронов или весом *d*-состояния, не учитывая многие другие факторы, нельзя.

Определенный интерес для дальнейшего изучения переходных металлов-катализаторов представляет родий; некоторые данные о нем приводятся ниже.

Экспериментальная часть

Метод приготовления и испытания активности Rh/Al_2O_3 катализатора со степенью заполнения 0,0087 такой же, как и для Rh/SiO_2 [7]. Удельная поверхность $Al_2O_3 \sim 65$ м²/г, содержание родия на

Al_2O_3 — 0,16%, что соответствует такой же степени заполнения, как и в случае Rh/SiO_2 . Ввиду очень высокой активности катализатора, для испытания брали 1 г $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащий 0,0016 г Rh (вместо 0,012 Rh на 1 г SiO_2). Активность, которая испытывалась в тех же условиях, что и в случае Rh/SiO_2 (кроме V_{H_2} , которая была равна 2,58 л/час), выражается 61% гидрирования, вместо 35 в случае

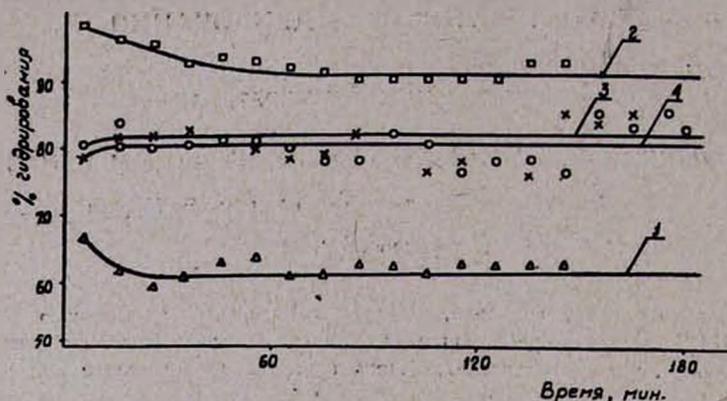


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования на Rh (0,16%)/ Al_2O_3 катализаторе от времени после: 1 — восстановления в струе водорода ($V_{\text{H}_2} = 2,58$ л/час, 250° , 2,5 часа); 2 — восстановления и обработки струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час) и воздуха (90° , 2,5 часа); 3 — восстановления и обработки струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час), а затем азота (90° ; 2 часа); 4 — выдержки в атмосфере водорода 2 суток и обработки струей водорода (90° , 3 часа).

Rh/SiO_2 . Активность катализатора $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в течение времени меняется согласно кривой 1 (рис. 1). Видимо, в этом случае родий находится в более дисперсном состоянии и образует большую поверхность, чем в случае Rh/SiO_2 .

Влияние водорода, азота и воздуха на активность родиевого катализатора

Влияние предварительной обработки водородом, бензолом и гелием на активность $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора изучалось в работе [8]. Но в этом случае применялся Al_2O_3 , содержащий 0,5% Rh. Кроме того неизвестна была величина поверхности Al_2O_3 , т. е. степень заполнения ее поверхности родием. Согласно авторам, предварительная обработка катализатора водородом, которую они производят при комнатной температуре, ускоряет гидрирование бензола за счет насыщения поверхности катализатора водородом, так что лимитирующей стадией является не процесс $\text{H}_2 + 2\text{Me} = 2\text{MeH}$, а $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{MeH} = \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{12} + 2\text{Me}$.

Обработка $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ парами бензола несколько уменьшает скорость реакции за счет покрытия поверхности катализатора хемосорбированным бензолом. Обработка гелием не приводит к уменьшению скорости реакции. Авторы не приводят подробности методики обработки катализатора указанными веществами.

Мы исходили из того, что все металлы-катализаторы VIII группы могут отравляться водородом. Так как они обладают незаполненной *d*-зоной, водород может внедряться в эти металлы и отдать свой электрон *d*-зоне, где произойдет *s* — *d* спаривание, вследствие чего активность катализатора уменьшается. Опыты нами ставились так: навеска $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата* восстанавливалась в струе водорода при 250° в течение 2,5 часов. Затем температура реактора в течение 12 минут снижалась до 90° и начиналось гидрирование бензола при $V_{\text{H}_2} = 2,58$ л/час и $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

Во всех случаях испытание активности катализатора производилось аналогичным образом в указанных условиях.

С течением времени наблюдается слабое падение активности катализатора, которая затем устанавливается на постоянном уровне—61% гидрирования, что и принимается за меру активности (кр. 1, рис. 1). Новая порция $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата (1 г) восстанавливалась в тех же условиях, затем производилась обработка катализатора струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час, 90° , 2,5 часа), воздуха (90° , 2,5 часа), а затем испытывалась активность которая составила $\sim 90\%$ гидрирования (кр. 2, рис. 1). Такое повышение активности нельзя объяснить тем, что при обработке катализатора воздухом его поверхность очищается от углеродистых веществ, так как на этом катализаторе гидрирование не производилось. Трудно объяснить это и тем, что катализатор подвергался окислению, за счет чего поверхность могла увеличиться, так как Rh при этой температуре не взаимодействует с кислородом [9, стр. 15]. Это относится к компактному родию, но вполне возможно, что и дисперсный при 90° не будет реагировать с кислородом. Rh на Al_2O_3 должен находиться в таком мелко-дисперсном аморфном состоянии, что о дальнейшем развитии поверхности за счет окисления-восстановления трудно говорить. Скорее всего при восстановлении исходного $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата водород внедряется в аморфные образования родия, и за счет перехода электронов водорода на *d*-уровни Rh активность катализатора уменьшается. Может быть образуется просто каталитически неактивный гидрид родия [9, стр. 15].

Затем новая порция $\text{RhCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата была восстановлена обычным образом и обработана струей водорода ($V_{\text{H}_2} = 1,5$ л/час, 3 часа, 90°), а в дальнейшем в течение 2 часов струей азота при 90° . Азот, подаваемый из баллона, содержал десятую долю процента кислорода, пропускался через раствор пиригаллола для удаления кислорода. Постоянная активность катализатора ($\sim 80\%$ гидрирования) установилась сразу (кр. 3, рис. 1). Она была выше активности свежевосстановленного и далее ничем необработанного катализатора (61% гидрирования, кр.

* Последний приготавливался обработкой Al_2O_3 определенным количеством раствора RhCl_3 и аммиака, содержащего 0,0016 г Rh, и последующим выпариванием раствора. Препарат затем высушивался при $100-110^\circ$. Он, видимо, содержал RhCl_3 или основные соли [9].

1 и 3, рис. 1) и приближалась к активности свежевосстановленного и затем обработанного воздухом катализатора (90% гидрирования) (кр. 3 и 2, рис. 1). Из этого следует следующий вывод: при обработке свежевосстановленного катализатора водородом, а затем азотом, из катализатора удаляется водород, который его отравляет. Поэтому активность катализатора оказывается повышенной. Отсюда следует, что то же происходит при обработке свежевосстановленного катализатора сначала водородом, а затем воздухом. Следовательно, в процессе восстановления $\text{RhCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата водород способен отравлять свежевосстановленный родий. Можно полагать, что при восстановлении водородом $\text{RhCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ препарата, RhCl_2 (или основные соли) взаимодействует с H_2 , например: $\text{RhCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Rh}\cdots\text{H} + \text{HCl}$, где $\text{Rh}\cdots\text{H}$ — гидрид родия или какая-либо иная $\text{Rh}\cdots\text{H}$ система. Катализатор, обработанный струей азота и обладающий активностью, выражаемой 81% гидрирования (кр. 3, рис. 1), затем при 90° обрабатывался струей водорода в течение 3 часов; при этом активность его снизилась, но очень незначительно.

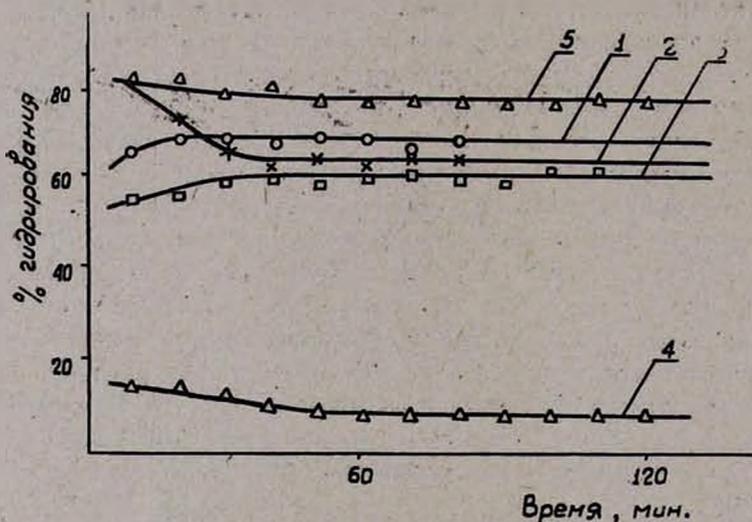


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования на $\text{Rh}(0,16\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе ($V_{\text{H}_2} = 2,58$ л/час) от времени после: 1 — выдержки в атмосфере водорода 7 суток при комнатной температуре и последующей обработке струей водорода (250° , 2,5 часа); 2 — последующей обработки струей водорода (250° , 4 часа); 3 — выдержки в атмосфере водорода 17 суток при комнатной температуре и последующей обработки струей водорода (250° , 2,5 часа); 4 — последующей обработки водородом (400° , 4 часа); 5 — дальнейшей обработки струей воздуха (90° , 2 часа).

Может ли водород поглощаться уже восстановленным Rh , находящимся на Al_2O_3 , при повышенных температурах и подавлять его каталитическую активность? Для выяснения этого проделана новая серия опытов.

Катализатор с активностью 81% гидрирования длительное время (7 дней) находился в атмосфере H_2 при комнатной температуре и затем обрабатывался струей водорода (250° , 2,5 часа), после чего определялась его активность. Она оказалась равной 68% гидрирования, вместо 81% (кр. 3, рис. 1, кр. 1, рис. 2). Затем этот катализатор обрабатывался струей водорода 4 часа при 250° . В результате активность катализатора понизилась до 63% гидрирования (кр. 2, рис. 2), что близко к активности свежевосстановленного катализатора (кр. 1, рис. 1).

Начальная повышенная активность катализатора (кр. 2 рис. 2) нам непонятна.

Из вышеизложенного [7, 8 и настоящая работа] вытекает, что родиевые на SiO_2 и Al_2O_3 катализаторы, содержащие восстановленный „металлический“ родий, слабо отравляются водородом при комнатной температуре и несколько сильнее при 90° [7]. Они сильнее отравляются водородом при 250° как в процессе восстановления исходного $RhCl_3/Al_2O_3$ препарата, так и при обработке водородом Rh/Al_2O_3 катализатора, содержащего восстановленный „металлический“ родий.

Влияние высокотемпературной обработки на активность катализатора

В литературе указывается, что для адсорбционных катализаторов понятие «спекания» (при высокотемпературной обработке) не имеет обычного смысла.

При прокаливании Pt/SiO_2 адсорбционных катализаторов по мере повышения температуры от 200 до 700° наблюдается целый ряд максимумов и минимумов, при этом максимальная активность выше исходной. Чем меньше степень заполнения поверхности SiO_2 платиной, тем больше стабилизирующее действие носителя и быстрее достигается стабильная активность при прокаливании катализаторов [10]. Укажем, что изучение производилось на примере распада H_2O_2 и, следовательно, после прокаливания катализатора в атмосфере воздуха, последний переносился в водную среду. Все это могло привести к различным искажениям.

Катализатор активностью 63% гидрирования 17 дней оставался в атмосфере водорода при комнатной температуре, затем при 250° обрабатывался струей водорода в течение 2 часов (кр. 2, рис. 2), активность его при этом равнялась 61% (кр. 3, рис. 2). После этого катализатор при 400° в течение 4 часов обрабатывался струей водорода, при этом активность его резко снизилась (кр. 4, рис. 2). Этот эффект трудно объяснить спеканием родия и уменьшением поверхности катализатора, так как Rh на Al_2O_3 находится в очень распыленном состоянии и образование крупных кристаллов мало вероятно. Затем катализатор обрабатывался струей водорода (2 часа, 90°), активность не изменилась, далее—струей воздуха (90° , 2 часа). Активность его повысилась до 78% гидрирования (кр. 5, рис. 2). Это указывает на то, что во время спекания катализатора при 400° , когда активность снизилась (с 61 до 9%), не имела места необратимая дезактивация катализатора. Возможно катализатор при высокотемпературной (400°) обработке в струе водорода

был отравлен, и обработкой воздухом водород был удален. Возможно, здесь играют роль иные факторы.

ՀԻՒՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱՂՍՈՐԹՅՈՒՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

XVII. ՋՐԱՆԻ ԱԶԴԵՈՒԹՅՈՒՆԸ Rh/Al₂O₃ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶԱՆ, Վ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի, օդի և ազոտի ազդեցությունը Rh (0,16%) / Al₂O₃ կատալիզատորի ակտիվության վրա բենզոլի հիդրման պրոցեսում:

Ցույց է տրված, որ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում (սենյակային և 90°), նշված կատալիզատորը գրեթե չի թունավորվում ջրածնով, իսկ առավել բարձր ջերմաստիճաններում (250—վերականգման ջերմաստիճան, 400°) նկատելի է կատալիզատորի զգալի թունավորում, որը դարձել է բանի որ թունավորված կատալիզատորը օդով մշակելով նրա ակտիվությունը վերականգնվում է:

Հաստատված է, որ ջրածնի թունավորող ազդեցությունը խիստ մեծանում է ջերմաստիճանի բարձրացումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. E. Hoare, J. C. Wollng, Proc. Roy. Soc., 64, 13, 336 (1951); A. E. Van Arkel, Reine Meselle, Berlin, 1939, 5, 382; Rev. Mod. Phys., 17, 61, 1945.
2. E. O. Beeck, Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950); О. Бук, Катализ, Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, Москва, 1953, стр. 198.
3. L. Paullng, Proc. Roy Soc., A 196, 343 (1949).
4. M. Bondarf, J. Am. Chem. Soc., 72, 1040 (1950).
5. A. Couper, D. D. Elay, Disc. Faraday Soc., 8, 172 (1950).
6. A. A. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ, 26, 1015 (1952).
7. A. A. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 21, 1009 (1968).
8. А. Аmano, Дж. Парравано, Катализ, Тр. I Межд. конгресса, ИЛ, Москва, 1960, стр. 806.
9. И. А. Федоров, Родий, «Наука», 1966, стр. 15.
10. Ж. В. Стрельников, А. А. Лопатин, В. Л. Лебедев, ЖФХ, 30, 639, 1956, 820 (1957).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.32+546.33+546.681+548.736.4

ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ
 $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ ПРИ 90°

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН и С. Т. КОСТАНЫАН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 IX 1970 г.

Изучены изотермы растворимости тройных систем $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° . Показано, что характер изменения кривых растворимости для обеих систем один и тот же. Кривые состоят из двух частей, сходящихся в остром максимуме. Максимумы растворимости для обеих систем соответствуют одной и той же концентрации щелочей (15%) и составляют 55–60% Ga_2O_3 . Минимальная растворимость окиси галлия в концентрированных растворах щелочей составляет для 46% K_2O 11,2% Ga_2O_3 , а для той же концентрации Na_2O —6,28% Ga_2O_3 . Последнее подтверждает то предположение, что калий—галлатные растворы обладают значительно меньшей вязкостью, чем натрий—галлатные той же концентрации.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее одним из нас совместно с Гурович была исследована диаграмма растворимости системы $Ga_2O_3-N_2O-H_2O$ при 18 и 60° [1].

Позже, изучением растворимости гидроокиси галлия в растворах едкого натра и едкого кали занимались другие авторы [2], причем их данные полностью подтвердили нашу предыдущую работу как по максимальной величине растворимости галлия в едком натре, так и по составу выпадающих в системе донных фаз. Кроме того, этими авторами была исследована растворимость гидроокиси галлия в растворах едкого кали различной концентрации при 25° . Максимум растворимости обнаружен при 8,2 н КОН и составляет 790 г/л Ga_2O_3 . Левее максимума донной фазой является гидрат окиси галлия, а твердой фазой за максимумом—тетрагидроксигаллат калия.

Для выяснения физико-химического поведения галлия в щелочных растворах натрия и калия при высоких температурах нами исследованы системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ и $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° .

Методика экспериментов и анализы производились так же, как и в предыдущей работе [1].

Изотерма системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$

На рисунке 1 кривая ABCD представляет собой равновесную изотерму растворимости системы $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 90° .

Попытки получить точки вблизи максимума на левой ветви кривой оказались безрезультатными, так как получались клейкие смеси, в которых невозможно было отделить жидкую фазу от твердой. Максимальная растворимость при 90° , полученная нами экспериментально при содержании в растворе 12,5% Na_2O , равна 36,8% Ga_2O_3 . Максимальная растворимость по кривой (экстраполяцией) равна 66% Ga_2O_3 при 12% Na_2O .

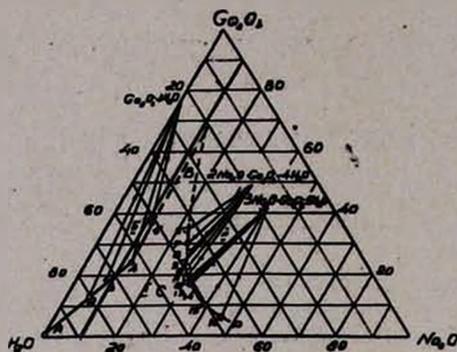


Рис. 1. Изотерма растворимости системы Ga_2O_3 — Na_2O — H_2O при 90° .

При повышении концентрации едкого натра в растворе выше 20% содержание Ga_2O_3 уменьшается, достигая 6,35% при содержании 46% Na_2O .

В донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находятся два гидрогаллата натрия. В интервале концентраций от 20 до 30% Na_2O гидрогаллат натрия $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы, хорошо растворимые в воде, обладающие большой гигроскопичностью и расплывающиеся на воздухе с образованием аморфной гидроокиси галлия. Кристаллы имеют форму длинных палочек и обладают двойным лучепреломлением. Коэффициенты преломления, определенные нами по обеим осям иммерсионным методом, равны $K_1=1,7274$ и $K_2=1,6555$. В интервале от 30 до 46% Na_2O в донной фазе в равновесии с растворами правой ветви кривой находится гидрогаллат натрия состава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —бесцветные прозрачные кристаллы ромбической формы, хорошо растворимые в воде, обладающие большой гигроскопичностью и расплывающиеся на воздухе с образованием гидроокиси галлия. Коэффициент преломления кристаллов, определенный по обеим осям, равен $K=1,5055$.

Изотерма растворимости системы Ga_2O_3 — K_2O — H_2O при 90°

На рисунке 2 кривая $A'B'C'$ представляет собой равновесную изотерму растворимости системы Ga_2O_3 — K_2O — H_2O при 90° . Равновесная кривая состоит из двух, сходящихся в остром максимуме ветвей: $A'B'$ —растворимости окиси галлия или кривая галлатных растворов,

находящихся в равновесии с окисью галлия — Ga_2O_3 ; $B'C'$ — растворимости гидрогаллата калия — $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Максимум на кривой растворимости получен экстраполяцией левой и правой ветвей кривой и равен $\sim 60\%$ $[Ga_2O_3]$ при содержании 15% K_2O .

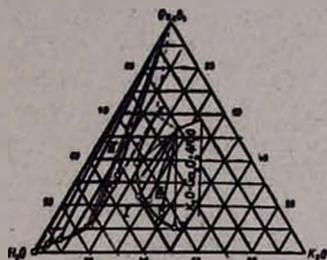


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ при 90° .

При повышении содержания KOH в растворе от 0 до 15% растворимость Ga_2O_3 в фильтрате увеличивается, достигая 60% , а при дальнейшем увеличении K_2O содержание Ga_2O_3 уменьшается до 11% при концентрации $45,8\%$ K_2O .

В равновесии с растворами левой ветви кривой находится безводная кристаллическая Ga_2O_3 , а правой — гидрогаллат калия — $K_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 4H_2O$.

Кристаллы гидрогаллата калия — прозрачные бесцветные ромбы, обладающие двулучепреломлением. Коэффициент преломления кристаллов гидрогаллата калия, определенный по обоим осям иммерсионным способом, равен 1,53. Кристаллы хорошо растворимы в воде и обладают большой гигроскопичностью, расплываясь на воздухе, образуют Ga_2O_3 .

90°-ՈՒՄ $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ և $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ
 ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Դ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ս. Տ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջներում մենք ուսումնասիրել ենք $18-60^\circ$ -ում $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ համակարգի լուծելիության դիագրամը:

Այկալիական լուծույթներում բարձր ջերմաստիճանում զալիումի ֆիզիկա-բիմիական վարքը պարզելու նպատակով ներկա աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք $Ga_2O_3-Na_2O-H_2O$ և $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$ համակարգերը 90° -ում և ստացել ենք այդ սիստեմների լուծելիության իզոթերմերը: Նշված ջերմաստիճանում լուծելիության կորերի փոփոխման բնույթը միևնույնն է:

Կորեքը կազմված են երկու ճյուղերից, որոնք հատվում են մաքսիմումում: Իզոթերմերի ձախ ճյուղերի հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում գալիումի հիդրօքսիդը նատրիումական սիստեմում և անշուր բյուրեղային Ga_2O_3 կալիումական սիստեմում: Այլ ճյուղերի լուծելիքների հետ հավասարակշռության մեջ են գտնվում նատրիումի կամ կալիումի շրոմ լուծելի հիդրոգալատները — $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ և $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Երկու համակարգերի առավելագույն լուծելիությունը համապատասխանում է հիմքի միևնույն խտությանը (15%) և կազմում է 55—60% Ga_2O_3 :

Չալիումի հիդրօքսիդի նվազագույն լուծելիությունը խիտ ալկալիային լուծույթներում 90° -ում 46%-անոց K_2O պարունակող լուծույթի համար կազմում է 11,2% Ga_2O_3 , իսկ նույն խտություն ունեցող նատրիումական լուծույթի համար՝ 6,28% Ga_2O_3 : Այդ տվյալները հաստատում են այն ենթադրությունը, որ կալիումի գալատի լուծույթները զգալիորեն պակաս մածուցիկություն ունեն, քան նույն խտությամբ նատրիումի գալատային լուծույթները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Геворкян, Н. А. Гурович, Изв. АН Арм. ССР, 10, 6 (1957).
2. Б. Н. Иванов-Эмин, Л. А. Нисельсон, Н. И. Гвоздева, ЖНХ, 7, 5 (1962).
3. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1947.
4. Р. Пришибл, Комплексоны в химическом анализе, Изд. ИЛ, Москва, 1960.

ЭКСТРАКЦИЯ СУРЬМЫ(V) МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

Ж. М. АРСТАМЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1971

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса сурьмы(V) с катионом основного красителя—метилового зеленого. Образующееся трехкомпонентное соединение однократно экстрагируется изообъемной смесью бензола с этилацетатом (рН 0,35—0,75). Найдены оптимальные условия экстракции сурьмы(V), кажущийся мольный коэффициент погашения ($1 \cdot 10^5$), отношение компонентов в экстрагируемом соединении (1:1) и избирательность экстракции. Изучены также оптимальные условия экстракции сурьмы(V) с применением в качестве экстрагента бензола в интервалах кислотности рН 0,35—0,75 и 1,0—5,0 и HCl. В этом варианте несколько снижаются чувствительность ($\bar{\alpha} = 7,0 \cdot 10^4$) и избирательность определения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 23.

В настоящее время все большее распространение находит экстракционно-фотометрическое определение сурьмы основными красителями.

В качестве реагентов предложены метиловый фиолетовый [1—4], кристаллический фиолетовый [5—9], бриллиантовый зеленый [10—13], родамин С [14—19], метиленовый голубой [20], этиловый фиолетовый [21] и другие.

Взаимодействие метилового зеленого (МЗ) с хлоридным анионным комплексом сурьмы не изучено.

Экспериментальная часть

Раствор сурьмы готовили растворением 3 г пятихлористой сурьмы в 9 н HCl. Титр запасного раствора установили йодометрически. При дальнейшем разбавлении использовали 9 н HCl.

Раствор метилового зеленого готовили по навеске продажного реактива марки «Reanal» (для микроскопии). Органические растворители марки «х.ч.» дополнительной очистке не подвергались, кроме бензола, испытываемого на отсутствие тиофена.

В качестве экстрагентов для образующегося ассоциата сурьмы изучались: бензол, толуол, ксилол, сложные эфиры уксусной кислоты, смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом, бензола с этилацетатом в различных соотношениях и другие.

Для изучения влияния кислотности водной фазы на экстракцию сурьмы опыты проводились в довольно широком интервале кислотности: рН 0,25—1,0 и 1,0—7,0 μ HCl*.

Оптическую плотность исследуемых экстрактов тройного соединения измеряли на спектрофотометре СФ-4А, а равновесные значения рН—стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01.

Окрашенное соединение Sb(V) максимально извлекается при рН 0,35—0,75 однократной экстракцией смесью бензола с этилацетатом (1:1) или ксилола с этилацетатом (1:1) (рис. 1, кр. 1).

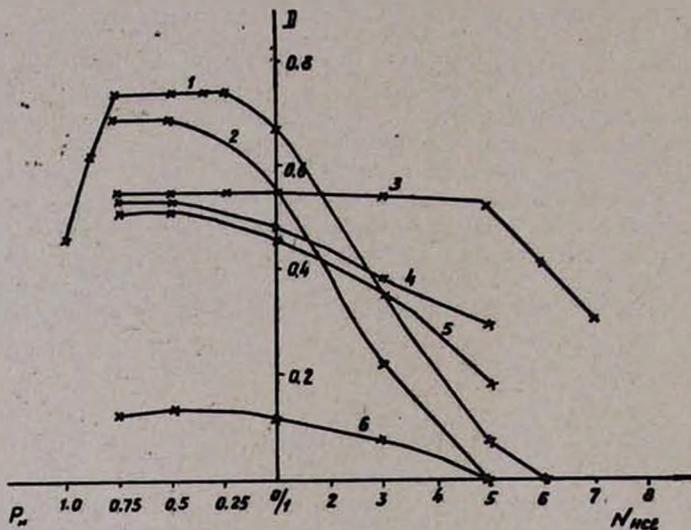


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной среды. $[Sb(V)] = 8,2 \cdot 10^{-6}$ М. 1—бензол : этилацетат (1 : 1), 2—бутилацетат; 3—бензол; 4—ксилол; 5—толуол; 6—изоамилацетат.

Далее в ходе работы нами была применена изообъемная смесь бензола с этилацетатом. При дальнейшем повышении кислотности оптическая плотность экстрактов уменьшается.

На рисунке 2 приведены спектры поглощения экстрактов трехкомпонентного соединения сурьмы в интервале кислотности рН 0,35—0,75.

Из приведенных данных следует, что максимальное светопоглощение экстракта наблюдается в области спектра 640 μ м. Оптическая плотность «холостого опыта» практически равна нулю (0,005—0,01).

Оптимальная концентрация реагента красителя в конечном объеме водной фазы равна $5,1 \cdot 10^{-4}$ М. Экстракционное равновесие устанавливается в течение минуты. Окраска экстракта очень устойчива и

* Вопрос о составе извлекаемого в органическую фазу анионного комплекса сурьмы в зависимости от кислотности водной фазы рассмотрен нами в ранее опубликованной статье [23].

сохраняется без изменения 24 часа. Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентрации 0,06—4,0 мкг Sb/мл.

На основании данных калибровочного графика найдено среднее значение кажущегося молярного коэффициента погашения ($\bar{\epsilon} = 1 \cdot 10^5$).

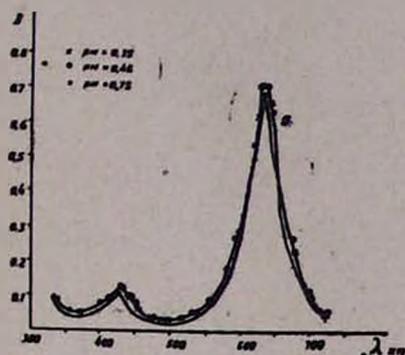


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов трехкомпонентного соединения сурьмы. : рН = 0,35—0,75, [Sb(V)] = $8,2 \cdot 10^{-6}$ М.

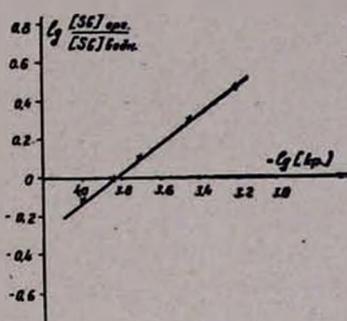


Рис. 3. Логарифмический график зависимости $\bar{\epsilon}$ образования ассоциата анионного комплекса сурьмы с МЗ, от концентрации метилового зеленого. [Sb(V)] = $1,23 \cdot 10^{-6}$ М, рН = 0,45.

Соотношение компонентов в экстрагируемом соединении сурьмы с метиловым зеленым определяли методом сдвига равновесия (рис. 3) и прямой линии (рис. 4).

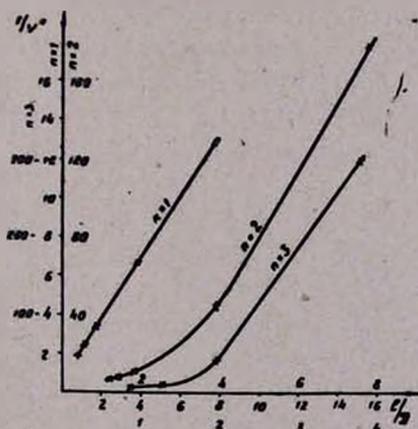


Рис. 4. Определение молярного отношения хлоридного анионного комплекса сурьмы и катиона метилового зеленого в ассоциате методом прямой линии. (при $n = 1$, функция прямолинейна [Sb(V)] = $1,23 \cdot 10^{-6}$ М, рН = 0,45).

Результаты однозначны и говорят о взаимодействии хлоридного анионного комплекса сурьмы с катионом красителя в отношении (1:1).

Количественной характеристикой извлечения образующегося соединения из водной фазы в органическую является коэффициент экстракции K_e [22]. В данном случае K_e составляет $\sim 1,0$. Найден фактор специфичности [22], т. е. избирательность экстракции исследуемого соединения сурьмы (табл.).

Таблица

Избирательность экстракции сурьмы(V)
метилловым зеленым. pH 0,45, [Sb(V)]= $4,1 \cdot 10^{-6}$ М

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Sb}]}$	И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Sb}]}$
Ni ²⁺	17000	Mn ²⁺	100
Co ²⁺	17000	Bi ³⁺	30
Zn ²⁺	9500	MoO ₄ ⁻	100
Cd ²⁺	50000	NO ₃ ⁻	1000
Cu ²⁺	12000	AsO ₃ ³⁻	22000
Tl ⁴⁺	10	SeO ₃ ²⁻	40
Al ³⁺	360	TeO ₃ ²⁻	30
Pb ²⁺	370	Fe ³⁺	50
Mg ²⁺	30000	Ga ³⁺	30

Как видно из рисунка 1, поведение бензола несколько отличается от других изученных нами экстрагентов. Оптическая плотность бензольного экстракта сохраняется почти без изменения в широком интервале кислотности и при высоких ее значениях. Поэтому с практической точки зрения интересно было изучить условия экстракции бензолом соединения сурьмы с метилловым зеленым из 5 н по HCl растворов, несмотря на то, что в этих условиях чувствительность метода снижается ($\bar{\epsilon} = 7,0 \cdot 10^4$).

Было установлено, что, в отличие от смеси бензола с этилацетатом (1:1), бензол*, независимо от кислотности среды, в отсутствие красителя не экстрагирует сурьму. Максимум светопоглощения соединения и оптимальные условия при экстракции сурьмы (V) бензолом почти аналогичны. Не изменяется и состав образующегося тройного соединения. Экстракционное равновесие создается в течение 2—3 минут. Оптимальная концентрация красителя равна $4,2 \cdot 10^{-3}$ М. Окраска бензольного экстракта сохраняется без изменения 48 часов. Несколько уменьшается интервал концентрации подчиняемости закону Бера (0,12—3,5 мкз

* Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что сурьма(V) экстрагируется в виде ионного ассоциата с катионом красителя. В случае применения в качестве экстрагента изобъемной смеси бензола с этилацетатом механизм экстракции, по-видимому, может быть представлен иначе, а именно, сурьма(V) извлекается указанной смесью в виде металлокомплексной кислоты.

Sb/мл). Золото(III), железо(III), галлий(III) мешают. Устранить мешающее влияние железа(III) маскировкой его с помощью PO_4^{3-} или $P_2O_7^{2-}$ -ионов не удалось.

ԱՆՏԻՄՈՆԻ(V) ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶՈՎ

ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է անտիմոնի (V) ըլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդումը հիմնային ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ:

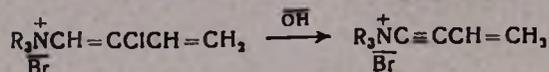
Առաջացած եռակոմպլեքսներ միացությունը միանվագ լուծահանվում է բենզոլ էթիլացետատ (1:1) խառնուրդով (рН 0, 35—0, 75): Որոշված են անտիմոնի(V) լուծահանման օպտիմալ պայմանները, մարման մոլային թրվացող գործակիցը ($1,0 \cdot 10^5$), լուծահանվող միացության մեջ բաղադրիչների հարաբերությունը (1:1) և լուծահանման ընտրողականությունը:

Ուսումնասիրվել են նաև անտիմոնի(V) լուծահանման օպտիմալ պայմանները, որպես լուծահանիչ օգտագործելով բենզոլը, թթվության լայն մարզում՝ рН 0,35—0,75 և 1,0—5,0 և HCl: Այս դեպքում որոշ շահով նվազում են զգայնությունը ($\bar{\Sigma} = 7,0 \cdot 10^4$) և ընտրողականությունը:

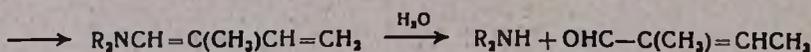
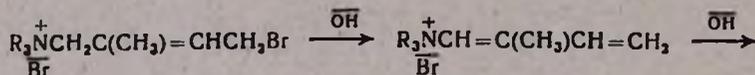
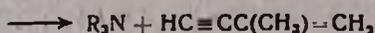
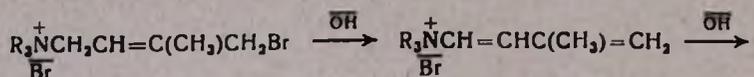
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб. 18, 30 (1952).
2. А. Г. Коньков, Тр. Сталингр. с-х ин-та, 8, 59 (1960).
3. Л. И. Максид, А. А. Силаева, Сб. тр. Вс. н-и. горно-мет. ин-та цвет. мет., № 7, 343 (1962).
4. П. Н. Коваленко, Сб. «Электрохим. и опт. методы анализа», Ростовск. ун-т, 1963, стр. 166.
5. М. Jean, Analyt. Chim. Acta, 7, 462 (1952).
6. Ю. Ю. Лурье, «Зав. лаб.», 24, 133 (1958).
7. Л. Штудлер, И. Яноушек, Coll. Czech. Chem., Commun, 25, 1965 (1960).
8. С. Д. Гурьев, Н. Ф. Сараева, Сб. науч. тр. ГИИЦВЕТМЕТА, № 18, 37 (1961).
9. З. Ржезач, Ю. Дитз, «Зав. лаб.», 29, 1176 (1963).
10. Л. Е. Лалич, В. О. Гейн, Тр. комиссии по анал. химии, Изд. АН СССР, Москва, 7 (10), 217 (1956).
11. Л. Б. Кристалева, Тр. Томского ун-та, 154, 271 (1962).
12. D. J. B. Galliford, J. T. Jordley, „Analyst“, 88, 653 (1963).
13. Л. А. Солдатова, З. Г. Кулина, П. А. Караев, ЖАХ, 19, 1267 (1964).
14. F. H. Webster, L. T. Fairhall, J. Ind. Hyg. Toxicol., 28, 183 (1945).
15. Т. Н. Марен, Analyt. Chem., 19, 487 (1947).
16. D. Freedman, Analyt. Chem., 19, 502 (1947).
17. С. L. Luke, Analyt. Chem., 25, 674 (1953); 31, 1680 (1959).
18. R. E. Van Aman, F. D. Hallibaugh, J. H. Kanzelmeyer, Analyt. Chem., 31, 1783 (1959).

19. R. Greenhalgh, J. P. Riley, Anal. Chim. Acta, 27, 305 (1962).
20. П. П. Киш, Ю. К. Онищенко, ЖАХ, 23, 1651 (1968).
21. Мацуо Цutomу, Курояначи Ясуо, Мэгуро Синсаку, „Бунсэки Кагаку, Jарап Analyst“, 12, 515 (1963); РЖХ 2Г, 106 (1964).
22. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. «Наука», 1970, стр. 34, 147.
23. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Докл. АН Арм. ССР, 53, № 5 (1971).



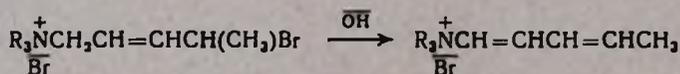
Положение метильной группы в солях, получаемых на базе дибромида изопрена, можно установить дегидробромированием и последующим щелочным расщеплением образовавшихся диенаммониевых солей:



Дегидробромированием продуктов взаимодействия дибромида изопрена с триметил- и триэтиламинами получены диенаммониевые соли с т. пл. 203 и 158°, соответственно (табл. 2). Щелочное расщепление этих солей привело к образованию изопропенилацетилена (желтый осадок с раствором Илосвая). Эти соли имеют строение бромистых 1-триалкиламмоний-3-метил-4-бромбутенов-2.

Ранее было показано, что щелочное расщепление солей 1,4-ди(триалкиламмоний)-2-метилбутенов-2 приводит к образованию 1-диалкиламино-2-метилбутадиенов-1,3 и продукта их гидролиза— α -метилкротонового альдегида [1]. Следовательно, в первой стадии расщепления образуются соли 1-триалкиламмоний-2-метилбутадиенов-1,3. Они выделены из продуктов взаимодействия солей 1,4-ди(триметиламмоний) и ди(триэтиламмоний)-2-метилбутенов-2 с эквимолярным количеством спиртового раствора едкого кали при комнатной температуре. Т. пл. 140 и 153°, соответственно (табл. 2). При дальнейшем щелочном расщеплении этих солей не образуется и следов изопропенилацетилена.

Следовало ожидать, что взаимодействие дибромида пиперилена с третичными аминами приведет к образованию 1-триалкиламмоний-4-бромпентенов-2. Это подтвердилось данными ИК спектра продуктов дегидробромирования этих солей, свидетельствующими об отсутствии **концевой винильной группы**

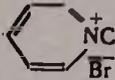
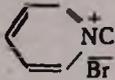
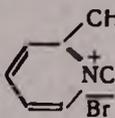


Экспериментальная часть

Синтез солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2. Раствор эквимолекулярных количеств дибромида 1,3-диена и третичного амина в абсолютном эфире оставляется при комнатной температуре. Осевшие кри-

Таблица 1

Моноаммониевые соли, полученные на базе дибромидов 1,3-диенов

Полученное соединение	Выход, %	Т. пл., °C	% N		% Br	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-$	91,2	121	5,31	5,12	29,66	29,30
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-$	98,6	170	4,80	4,44	25,87	25,39
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}^-$	70,1	79	5,01	4,77	27,16	27,30
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{cases}$	75,0	66	4,27	4,50	25,92	25,72
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{cases}$	95,5	153—154	4,26	4,01	23,16	22,92
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	99,3	вязкое	4,65	4,87	27,16	27,87
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	85,4	115	4,68	4,25	24,64	24,31
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	56,0	100	4,38	4,56	25,85	26,05
 $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}^-$	31,2	вязкое	4,58	4,36	24,33	24,92
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}$	74,3	101	3,91	3,87	22,60	22,12
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}$	83,3	76	4,35	4,10	23,30	23,45
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}$	72,4	98	3,90	3,85	22,21	22,03
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{cases}$	54,5	72	3,80	4,01	21,96	22,92

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	99,0	107	4,59	4,87	28,14	27,87
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	78,0	125—126	4,46	4,25	24,48	24,31
 $\overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br}$	73,3	вязкое	4,25	4,56	26,51	26,05
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br} \end{matrix}$	64,8	120—121	4,26	3,85	21,57	22,03
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3) \text{Br} \end{matrix}$	65,7	вязкое	3,65	3,87	22,00	22,12
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	98,8	182	4,20	4,55	26,39	26,01
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	81,0	127—128	4,41	4,00	22,94	22,88
 $\overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	39,1	132	4,31	4,09	23,57	23,42
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	71,9	133	3,85	3,65	20,30	20,86
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	88,0	148	8,43	8,08	23,60	23,08
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	61,2	137	4,36	3,82	21,51	21,62
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	93,5	вязкое	4,21	4,05	23,60	23,15
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	71,8	вязкое	3,62	3,87	22,54	22,12
 $\overline{\text{N}}^+ \text{CH}_2 \text{CCl} = \text{CClCH}_2 \text{Br}$	78,2	212	4,05	3,84	22,33	22,09
$(\text{CH}_3)_2 \overline{\text{N}}^+ \begin{matrix} \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CCl} = \text{CClCH}_2 \text{Br} \end{matrix}$	85,0	175	3,56	3,68	20,69	21,05

сталлы отфильтровываются, промываются эфиром и сушатся. Результаты приведены в таблице 1.

Получение диенаммониевых солей дегидробромированием бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 и неполным расщеплением 1,4-ди(триалкиламмоний)бутенов-2. Спиртовый раствор эквимолекулярных количеств аммониевой соли и едкого кали оставляется на сутки при комнатной температуре. Реакционная смесь отфильтровывается. После отгонки растворителя выпавшая диенаммониевая соль промывается ацетоном и сушится; данные приведены в таблице 2 (1—5 и 6—7).

Таблица 2

Диенаммониевые соли, полученные взаимодействием бромистых 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 (1—5) и 1,4-ди(триалкиламмоний)-2-метилбутенов-2 (6 и 7) со спиртовой щелочью

№ соединения	Полученное соединение	Выход, %	Т. пл., °С	% N		% Br		Данные ИК спектра, см ⁻¹
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ Br	73,7	203	7,17	6,79	39,06	38,83	1590—1600 910, 990, 1640
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ Br	75,0	158	5,25	5,64	31,58	32,25	1590—1600 910, 990, 1640
3	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ Br	92,0	137—138	6,46	6,18	35,09	35,32	1590—1600 910, 990
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCCl}=\text{CH}_2$ Br	93,0	вязкое	5,35	5,21	30,45	29,79	1590—1600 910, 990
5	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ Br	84,4	200	6,41	6,79	38,51	38,83	1655—1691 1562—1607
6	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ Br	70,0	140	7,23	6,79	39,51	38,83	1590—1600 939, 984
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ Br	95,1	153	5,41	5,64	32,86	32,25	1590—1600 939, 984

При нагревании по 0,5 г солей 1 и 2 с 40%-ным раствором едкого кали выделяется изопропенилацетилен, образующий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илосвая. В случае солей 6 и 7 ацетиленид меди не образуется.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ Ե ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

LXXXIII. 1-ՅՐԻԱՎԿԻՎԱՄՈՆԻՈՒՄ-4-ԲՐՈՄԲՈՒՅԵՆ-2-ՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ,
Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ բացարձակ եթերում երրորդային ամինների հետ 1,3-դիենների դիբրոմիդների փոխազդումը հանգեցնում է 1-տրիալկիլամոնիում-4-բրոմբուտեն-2-ների բրոմական աղերի առաջացման: Արդյունքները բերված են 1 աղյուսակում:

Իզոպրենի, պիպերիլենի և քլորապրենի դիբրոմիդներից ստացված մոնո-ամոնիումային աղերի կառուցվածքն ապացուցված է նրանց դեհիդրոբրոմացմամբ ստացված դիենամոնիումային աղերի սպեկտրալ հետազոտությամբ և հիմնային ճեղքման արդյունքներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Կ. Բաբայան, Մ. Կ. Ինձջիկյան, Գ. Կ. Բաղդասարյան, ԴԱՆ ՍՍՏՐ, 133, (6) 1334 (1960)

ИССЛЕДОВАНИЯ В СБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

IX. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТИН-2-ОЛА-1 и БУТИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2,3-ТРИХЛОРБУТЕНА-2

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН, Л. К. АРУШАНЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 9 VII 1971

Осуществлено селективное хлорирование бутин-2-ола-1 и бутин-2-илалкиловых эфиров действием хлорной меди. В результате получены соответственно *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 (83%) и *Транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (85—89%). Последние под действием хлористого водорода в присутствии хлористого цинка превращены в *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 (72—79%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

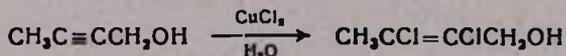
Известно, что соединения с тройной связью под действием хлорной или бромной меди подвергаются селективному галоидированию, образуя *транс*-дигалоидэтиленовые соединения [1—7].

Хлорирование хлорной медью осуществляют разными методами. Некоторые углеводороды, как например ацетилен [1], винилацетилен, фенилацетилен [2] и диацетилен [3] хлорировались в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди. В этих условиях двузамещенные ацетилены и диацетилены не подвергаются хлорированию [4]. Селективное хлорирование бутин-2-диола-1,4 в 2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 с выходом до 90% осуществлено в водном растворе хлорной медью без применения полухлористой меди [5]. Предложен общий способ хлорирования и бромирования ацетиленовых углеводородов, спиртов и альдегидов при помощи соответствующих солей двухвалентной меди в метаноле [6].

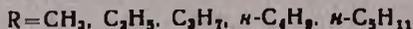
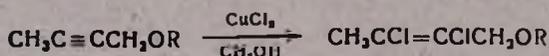
Обобщая литературный материал можно прийти к заключению, что для успешного ведения процесса селективного хлорирования действием хлорной меди необходимым фактором является гомогенность среды. С этой точки зрения роль применяемой полухлористой меди в некоторых случаях сводится к образованию растворимых комплексов.

В настоящей работе приводятся результаты хлорирования ацетиленового спирта бутин-2-ола-1 и бутин-2-илалкиловых эфиров действием хлорной меди.

Оказалось, что бутин-2-ол-1 при действии водного раствора хлорной меди при 70—80° в течение 5 часов образует *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 с выходом 83%.

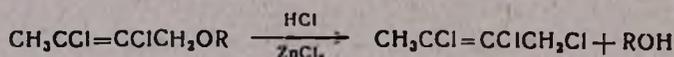


Бутин-2-илалкиловые эфиры образуют *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (85—89%).



Реакция осуществлялась под действием двугидрата хлорной меди в метиловом спирте при кипении смеси в течение 13—14 часов.

Показано, что 2,3-дихлор-1-алкоксибутен-2 при действии сухого хлористого водорода в присутствии катализатора—хлористого цинка—при 80—85° в течение 10—12 часов образует *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 (72—79%).



По ГЖХ, полученный 1,2,3-трихлорбутен-2 оказался идентичным *транс*-1,2,3-трихлорбутену-2, полученному действием треххлористого фосфора на *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1. Физические константы обоих образцов *транс*-1,2,3-трихлорбутенов-2 совпали с литературными данными [8], что подтверждает *транс*-конфигурацию соединений, полученных селективным хлорированием 2,3-дихлорбутен-2-ола-1 и 2,3-дихлор-1-алкоксибутенов-2.

Экспериментальная часть

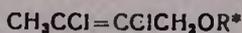
Для контроля за ходом реакции, оценки чистоты исходных и конечных продуктов применяли метод ГЖХ. Жидкими фазами служили высокомолекулярные углеводороды: апиезон-L, твин-80, 65, силиконовый эластомер SE-301, нанесенный на хромосорб-W, и целит-545, а также высокоактивный порапак-Q. Температура колонки 120—150°, газ-носитель гелий 30—40 мл/мин.

2,3-Дихлорбутен-2-ол-1. Смесь 35 г бутин-2-ола-1, 205 г двугидрата хлорной меди и 100 мл воды перемешивали при 70—80° в течение 5 часов. По окончании реакции масляный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки, соединенные с масляным слоем, сушили безводным сернокислым натрием и подвергали фракционированию. Выделено 117,3 г (83,2%) *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ола-1; т. кип. 92—93°/30 мм; d_4^{20} 1,3120; n_D^{20} 1,5000; (в лит. [8] указаны т. кип. 92—93°/30 мм; d_4^{25} 1,3125; n_D^{25} 1,4980); согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением.

транс-2,3-Дихлор-1-алкоксибутены-2. Смесь 0,5 моля 1-алкоксибутина-2, 205 г двугидрата хлорной меди и 100 мл метанола перемешивали при кипении в течение 13—14 часов (до практического отсутствия исходного эфира по ГЖХ), после чего смесь подвергали перегонке с водяным паром. Отогнанное масло отделяли и после сушки сернокислым

натрием перегонкой выделяли соответствующие *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (табл.). Согласно ГЖХ, все полученные эфиры являются индивидуальными соединениями.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з, %					
						С		Н		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	88,5	151—152/680	C ₃ H ₉ Cl ₂ O	1,4662	1,1831	38,51	38,70	5,22	5,16	45,75	45,80
C ₂ H ₅	88,7	69—70/20	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O	1,4620	1,1492	42,38	42,60	6,01	5,91	42,00	42,02
C ₃ H ₇	85,7	91—92/30	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ O	1,4631	1,1056	45,49	45,90	6,60	6,55	38,29	38,70
C ₄ H ₉	88,2	110—112/30	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ O	1,4635	1,0917	48,64	48,73	7,12	7,10	35,70	36,01
C ₅ H ₁₁	86,3	115—116/20	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ O	1,4641	1,0648	51,02	51,18	7,63	7,58	33,32	33,64

* Получены впервые.

транс-1,2,3-Трихлорбутен-2. а) К смеси 112,8 г 2,3 дихлорбутен-2-ола-1 и 15 г пиридина при перемешивании и охлаждении (—5÷—10°) по каплям прибавили 137,5 г треххлористого фосфора; перемешивание продолжали еще 3 часа при комнатной температуре и оставили на ночь. На следующий день перемешивали еще 2 часа при 85—90°, масляный слой отделили, остаток экстрагировали эфиром. Из эфирной вытяжки, соединенной с масляным слоем, после сушки над сернокислым натрием фракционированием выделили 98,5 г (77,2%) *транс*-1,2,3-трихлорбутена-2, т. кип. 67—68°/30 мм; n_D^{20} 1,4980 (в лит. [8] указана т. кип. 66—67°/30 мм; n_D^{20} 1,4988); согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением.

б) В смесь 40 г 2,3-дихлор-1-этоксидбутена-2 и 3 г плавящего хлористого цинка при перемешивании и нагревании (80—85°) пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 10—12 часов (пока взятая проба из реакционной смеси по ГЖХ не показала практическое отсутствие исходного эфира). Затем смесь подвергли перегонке с водяным паром, из масляного слоя после высушивания сернокислым натрием перегонкой выделили 28,3 г (75,4%) *транс*-1,2,3-трихлорбутена-2 с т. кип. 67—68°/30 мм; n_D^{20} 1,4979; согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением, идентичным с 1,2,3-трихлорбутеном-2, полученным по методу а) Аналогично из 1-метокси-, 1-пропокси- и 1-бутокси-2,3-дихлорбутенов-2 получен *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 с выходами соответственно 72,1; 79,4; 78,5%.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՔՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

IX. ԲՈՒՏԻՆ-2-ՈՒ-1-Ի և ԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԱԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՔՆՐՈՒՄ:
1, 2, 3-ՏՐԻՔՆՐՈՒՑՆԵՆ-2-Ի ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՖԱՑՆԵՅԱՆ, Լ. Կ. ԱՌՈՒՇԱՆՅԱՆ և Ն. Ա. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է բուտին-2-ոլ-1-ի և բուտին-2-իլալկիլեթերների ընտրողական քլորացում երկարժեք պղնձի քլորիդի ազդեցությամբ և համապատասխանաբար ստացվում են՝ տրանս-2,3-դիքլորբուտեն-2-ոլ-1 83 % ելքով և ստրանս-2,3-դիքլոր-1-ալկոքսիբուտեն-2 85—89% ելքով: Վերջիններս քլորաչրածնի ազդեցությամբ և ցինկի չոր քլորիդի որպես կատալիզատորի ներկայությամբ վեր են ածվում տրանս-1,2,3-տրիքլորբուտեն-2-ի 72—79% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 736.375, 1955; [С. А., 50, 8705 (1956)]; Пат. ФРГ 968.921, 1958; [РЖХ, 1959, 5799]; Пат. ФРГ 1.097.977, 1961; [РЖХ, 1963, 14Н19]; Пат. ФРГ 1.0011.414, 1957; [РЖХ, 1958, 6831]; Пат. США 2.809.221, 1957; [РЖХ, 1960, 6010] Пат. ФРГ 1.094.734, 1960; [С. А., 55, 26754 (1961)]; Англ. пат. 787.904, 1957; [С. А., 52, 10141 (1958)].
2. Пат. ФРГ 1.014.102, 1958 [РЖХ, 1960, 53736].
3. Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Սաքաչյան, Յ. Ս. Վոսկանյան, Դ. Գ. Րաֆաօլյան, Գ. Ա. Շուխադյան, *Арм хим. ж.*, 19, 192 (1966).
4. Ն. Սաքաչյան, канд. дисс. ЛГУ, 1967.
5. H. Klejnert, H. Fürst, *J. pr. chem.*, 36, 252 (1967).
6. С. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.*, 30, 587 (1965).
7. R. Ohlson, *Acta Chem. Scand.*, 20, 585 (1966).
8. L. F. Hatch, J. J. D'Amico, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4303 (1951).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IV. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИНОВ С ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ
 СОЕДИНЕНИЯМИ

Ш. О. БАДАНЯН, Р. Г. АГАБАБЯН, Г. В. АСРАТЯН, М. Г. ВОСКАНЯН
 и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

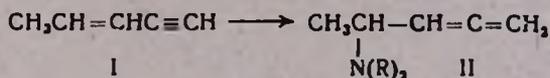
Поступило 19 III 1971

В работе приводятся данные о сравнительной реакционной способности винилацетиленовых соединений в реакциях с аминами.

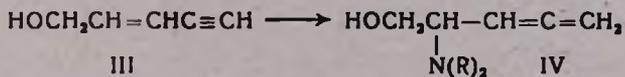
Библ. ссылок 5.

В настоящее время можно утверждать, что введение в молекулу ацетилена новой сопряженной непредельной функции намного повышает ее реакционную способность; более того, при введении второй тройной связи реакция с аминами протекает уже при комнатной температуре [1]. Для более близкого исследования реакционной способности винил-ацетиленовых систем нами изучена реакция присоединения аминов к различным замещенным винилацетиленам.

Наши исследования показали, что водные амины не способны присоединяться к изопропенилацетилену даже при нагревании до 120°. В отличие от этого, к пропенилацетилену I амины присоединяются уже при 105° с образованием алленов II, однако, в сравнении с винилацетиленом [2] алленовые амины получаются с пониженными выходами:

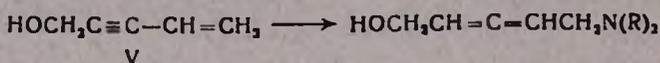


В аналогичных условиях амины присоединяются и к этинилвинилкарбинолу III, причем алленовые спирты IV образуются с малыми выходами.



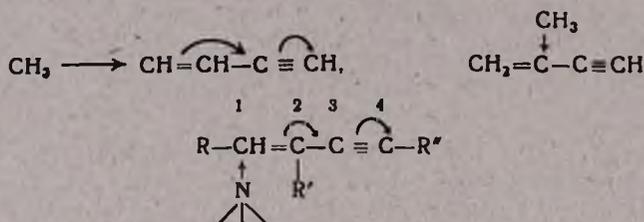
Появление в α-положении этинилвинилкарбинола метильного радикала (метилэтинилвинилкарбинол)* тормозит присоединение аминов, и реакция вовсе не идет.

В противоположность вышеприведенному амины очень легко присоединяются к винилэтинилкарбинолу V с образованием алленовых аминов VI:



Как известно, производные винилэтинилкарбинола также присоединяют амины аналогичным образом [3], в то время как в случае изопрпенилацетиленовых спиртов* нам не удалось выделить продуктов присоединения.

Наблюдаемые явления можно понять, если учесть влияние заместителей на распределение электронного заряда не только в исходной молекуле винилацетилена, но и в переходном состоянии.



Если в пропенилацетилене происходит атака на первый углеродный атом, вследствие одинаковой направленности положительного индуктивного эффекта метильной группы и электронного сдвига переходного состояния (комплекса), то в изопрпенилацетилене и изопрпенилацетиленовых спиртах присоединение аминов затрудняется не только противоположной направленностью названных эффектов, но и тем, что метильная группа в результате положительного индуктивного эффекта сильно дестабилизирует переходное состояние.

То же самое относится и к алкилвинилацетиленам, для которых, как утверждается, в указанных условиях не характерна реакция присоединения [4].

Повышенная реакционная способность винилацетиленовых спиртов [3] и аминов [5] по сравнению с алкилвинилацетиленами, вероятно, объясняется тем, что отрицательный индуктивный эффект кислорода и азота частично или полностью компенсирует положительный индуктивный эффект алкильных заместителей в β-положении тройной связи. Инертность метилэтинилвинилкарбинола, по-видимому, объясняется в основном пространственным влиянием метильного радикала у двойной связи, затрудняющего атаку амина на этот углеродный атом.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что электронодонорные заместители во 2- и 4- положениях винилацетиленовой системы затрудняют реакцию присоединения аминов, в то время как электроноакцепторные заместители, вследствие облегчения нуклеофильной атаки, а также делокализации отрицательного заряда, приводящей к стабилизации переходного состояния, способствуют протеканию реакции [1].

* Все отмеченные соединения в обычных условиях реакции присоединения (100—105°) неизменно возвращаются обратно.

Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к пропенилацетилену. Смесь 3,25 г (0,05 моля) пропенилацетилена и 20,5 г (0,15 моля) 33%-ного водного диметиламина нагревалась в запаянной ампуле при 105° в течение 20 часов. Реакционная смесь подкислялась соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром и высушивался сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Выделено 1,5 г (27,2%) 1-диметиламино-2,3-пентадиена** с т. кип. 118—119°/680 мм; n_D^{20} 1,4221; d_4^{20} 0,9289; MR_D найдено 30,34, вычислено 30,93. Найдено %: N 11,85. $C_7H_{13}N$. Вычислено %: N 12,61. ИК спектр: ν 1941 (C=C=C), 856 cm^{-1} (C=CH₂), т. пл. пикрата 135—136°.

Присоединение пиперидина к пропенилацетилену. Из 3,25 г (0,05 моля) пропенилацетилена и 17 г (0,2 моля) пиперидина в 21,5 г воды, аналогично вышеописанному, получено 1,2 г (16,0%) 1-пиперидино-2,3-пентадиена**, т. кип. 80—81°/13 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,8915; MR_D найдено 48,94, вычислено 49,18. Найдено %: N 10,28. $C_{10}H_{17}N$. Вычислено %: N 9,27. ИК спектр: ν 1952 cm^{-1} (C=C=C).

Присоединение диметиламина к этинилвинилкарбинолу. Из 12,3 г (0,15 моля) этинилвинилкарбинола и 60 г 33%-ного водного диметиламина (0,46 моля) получено 3,45 г (17,53%) 2-диметиламино-4,5-пентадиен-1-ола*; т. кип. 60—62°/6 мм; n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 0,9828; MR_D найдено 36,72, вычислено 35,59. Найдено %: N 10,88. $C_7H_{13}ON$. Вычислено %: N 11,01. ИК спектр: ν 1941 (C=C=C), 3058, 3115 (=CH₂), 870 (=C=CH₂), 3245—3415 cm^{-1} (OH).

Присоединение пиперидина к этинилвинилкарбинолу. Из 8,2 г (0,1 моля) этинилвинилкарбинола и 17 г (0,2 моля) пиперидина в 34 г этилового спирта выделено 3 г (17,9%) 2-пиперидино-4,5-пентадиен-1-ола**; т. кип. 95—98°/11 мм; n_D^{20} 1,5044; d_4^{20} 0,9982; MR_D найдено 49,63, вычислено 47,24. Найдено %: N 8,39. $C_{10}H_{17}ON$. Вычислено %: N 8,37. ИК спектр: ν 1952 (C=C=C) 3200—3404 cm^{-1} (OH). Т. пл. пикрата 173—175°.

Присоединение диметиламина к винилэтинилкарбинолу. Из 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола и 21 г (0,2 моля) 33%-ного водного раствора диметиламина получено 2,5 г (39,6%) 5-диметиламино-2,3-пентадиен-1-ола*; т. кип. 86—89°/4 мм, n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 0,9436; MR_D найдено 37,36, вычислено 35,59. Найдено %: N 10,54. $C_7H_{13}ON$. Вычислено %: N 11,01. ИК спектр: ν 1941 (C=C=C), 3215—3420 cm^{-1} (OH).

Присоединение пиперидина к винилэтинилкарбинолу. Из 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола и 17 г (0,2 моля) пиперидина в

** Во всех отмеченных случаях непрореагировавшая часть исходных соединений в основном возвращалась обратно.

СИНТЕЗ АЛИЛ- β -ХЛОРТТЕТРАГИДРОФУРИЛМАЛОНОВОГО ЭФИРА и ЕГО ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Э. Г. МЕСРОПЯН, М. Г. ЕГИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 IX 1971

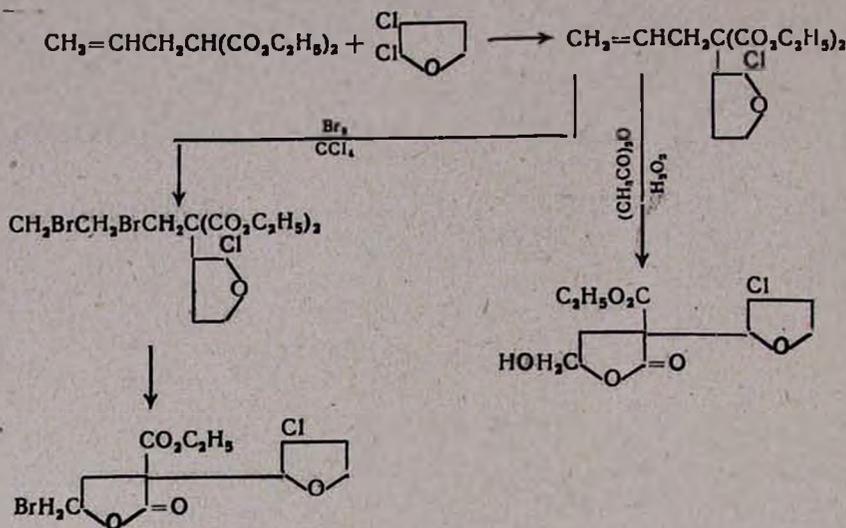
Синтезирован диэтиловый эфир β -хлортetraгидрофурилаллилмалоновой кислоты и получены некоторые продукты его превращений.

Библ. ссылок 3.

Ранее [1,2] было установлено, что взаимодействием α,β -дихлортetraгидрофурана с монозамещенными алкилмалоновыми эфирами в присутствии натрия в среде абсолютного эфира получают β -хлортetraгидрофурилалкилмалоновые эфиры, а также их олигомерные продукты.

Взаимодействием α,β -дихлортetraгидрофурана с диэтиловым эфиром аллилмалоновой кислоты в присутствии натрия в среде абсолютного эфира получен эфир β -хлортetraгидрофурил-аллилмалоновой кислоты. Последний подвергнут окислению перекисью водорода в среде уксусного ангидрида; при этом по схеме, описанной в литературе [3], получен α -карбэтокси- α -(β -хлортetraгидрофурил)- δ -окси- γ -валеролактон. Структура лактона доказана данными ИКС: 1776 (пятичленный лактон), 1730—1740 (сложно-эфирная группа), 1225—1230 (C—O в C—O—C), 3520—3646 см^{-1} (—ОН, спиртовая).

Бромированием β -хлортetraгидрофурил-алкилмалонового эфира в четыреххлористом углероде получено дибром-производное, которое при перегонке превращается в α -карбэтокси- α -(β -хлортetraгидрофурил)- δ -бром- γ -валеролактон, структура которого доказана данными ИКС: 1776 (пятичленный лактон), 1726 (сложно-эфирная группа) 1222—1259 см^{-1} (C—O в C—O—C).



Экспериментальная часть

Взаимодействие α,β -дихлортетрагидрофурана с диэтиловым эфиром аллилмалоновой кислоты. В 250 мл абсолютного эфира вносят 5,8 г мелконарезанного натрия, при охлаждении из капельной воронки медленно прибавляют 50,7 г диэтилового эфира аллилмалоновой кислоты. Поддерживая температуру бани в 50° , реакционную смесь нагревают до полного исчезновения натрия. После охлаждения, при перемешивании, к смеси по каплям прибавляют 35,8 г α,β -дихлортетрагидрофурана, нагревают 4 часа, образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено: 20 г исходного аллилмалонового эфира, 8 г (17,1%) диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурил-аллилмалоновой кислоты; т. кип. $139-145^\circ/1 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,1551; M_{RD} найдено 74,08, вычислено 74,01. Найдено %: С 54,60; Н 6,5; Cl 11,51. $C_{14}H_{21}O_5Cl$. Вычислено %: С 55,1; Н 6,8; Cl 11,6.

Получено также 32 г (68,4%) диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурираллилмалоновой кислоты; т. кип. $145-160^\circ/1 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,1614; M_{RD} найдено 73,93, вычислено 74,01. Найдено %: Cl 11,33. Вычислено %: Cl 11,6. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (бензол, проявление парами йода) дало одно пятно $R_f = 0,25$.

α -Карбэтокси- α - (β -хлортетрагидрофурил)- δ -окси- γ -валеролактон. К смеси 10 г диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурил-аллилмалоновой кислоты и 20,7 мл уксусного ангидрида прикапывают 7,05 мл 30%-ной перекиси водорода. Температура реакционной смеси поднимается до 45° . После этого реакционную смесь нагревают 16 ча-

сов при 55—60°. Затем отгоняют уксусный ангидрид и остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию при 160—166°/1 мм. Получено 1,2 г исходного β-хлортетрагидрофурилаллилмалонового эфира, 6,2 г (73,8%) α-карбэтоксид-α-(β-хлортетрагидрофурил)-δ-окси-γ-валеролактона; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,3002. Найдено M_{RD} 63,77, вычислено 64,58. Найдено %: С 49,2; Н 6,3; Cl 11,8. $C_{13}H_{17}O_5Cl$. Вычислено %: С 49,2; Н 5,8; Cl 12,1.

α-Карбэтоксид-α-(β-хлортетрагидрофурил)-δ-бром-γ-валеролактон. К охлажденной до -5° смеси 9,6 г аллил-β-хлортетрагидрофурилмалонового эфира и 106 мл сухого четыреххлористого углерода медленно прикапывают 3,68 г брома. После добавления всего брома температуру смеси доводят до комнатной и нагревают 16 часов при 50—55°. Удаляют растворитель, а остаток разгоняют в вакууме, собирая фракцию при 175—179°/1 мм. Получено 2,4 г исходного алкил-β-хлортетрагидрофурилмалонового эфира, 5,7 г (67,8%) лактона; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,4372. Найдено M_{RD} 71,00, вычислено 70,80. Найдено %: С 41,20; Н 5,0; Cl 10,6; Br 23,2. $C_{12}H_{16}O_5ClBr$. Вычислено %: С 40,5; Н 4,5; Cl 9,9; Br 22,5.

Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (бензол, проявление парами йода) дало два пятна с $R_f = 0,65$ и $R_f = 0,45$ —смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

ԱԼԼԻԼ-β-ՔԼՈՐՏԵՏՐՈՒԴԻՐՈՅՈՒՐԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Մ. Գ. ԵՂԻԿՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ալիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի փոխազդեցությունը α-, β-դիքլորտետրահիդրոֆուրանի հետ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ բացարձակ եթերի միջավայրում:

Ստացվել է ալիլ-β-քլորտետրահիդրոֆուրիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը. որը ենթարկելով օքսիդացման շրջանի պերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում, ստացվել է α-կարբէթօքսի-α-(β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ)-δ-օքսի-γ-վալերոլակտոն: Ենթարկելով ալիլ-β-քլորտետրահիդրոֆուրիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերը բրոմացման ստացվել է α-կարբէթօքսի-α-(β-քլորտետրահիդրոֆուրիլ)-δ-բրոմ-γ-վալերոլակտոն:

Լակտոնների անհատական լինելը հաստատված է նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի միջոցով, իսկ կառուցվածքը՝ սպեկտրալ անալիզով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Ю. А. Буниатян, Арм. хим. ж., 22, 231 (1969).
2. Э. Г. Месропян, Ю. А. Буниатян, З. Т. Карапетян, М. П. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 1103 (1970).
3. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научн. тр. ЕГУ, 53, 3, (1956).

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ
 X. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЦИАНО-4,5-ДИАЛКИЛ- Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ

А. А. АВETИСЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

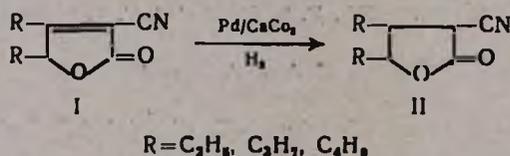
Ереванский государственный университет

Поступило 30 IX 1971

Гидрирование 3-циано-4,5-диалкил Δ^3 -бутенолидов приводит к образованию 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов, гидролиз и алкоголиз которых дает 4,5-диалкил- и 3-карбэтокси-4,5-диалкилбутиролактоны. Гидролиз и последующее гидрирование 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов также приводит к 4,5-диалкилбутиролактонам. Взаимодействием 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов и 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с первичными аминами получены соответствующие амидины.

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

В настоящей работе приводятся результаты гидрирования 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов (I). Найдено, что при гидрировании на катализаторе Pd/CaCO₃ (5% Pd) с 80—85% выходами получают соответствующие 3-циано-4,5-диалкилбутиролактоны (II).

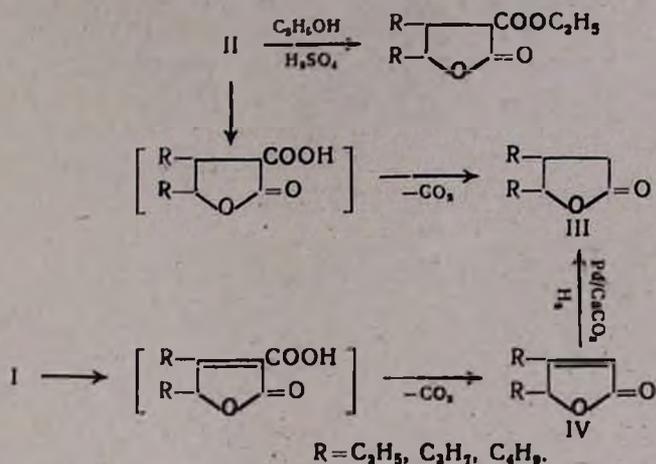


Скорость реакции резко возрастает при увеличении количества катализатора от 5 до 10% массы бутенолида (рис.).

В ИК спектрах полученных соединений обнаружены полосы валентных колебаний карбонильной группы пятичленного предельного лактонного кольца (1765 см⁻¹) и цианогруппы (2220—2242 см⁻¹); отсутствуют полосы поглощения сопряженной двойной связи в области 1630—1635 см⁻¹.

Взаимодействием бутиролактонов II с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты с выходами 45—50% получены 3-карбэтокси-4,5-диалкилбутиролактоны, описанные нами ранее [1].

Гидролизом бутенолидов I и бутиролактонов II получают неустойчивые лактонокислоты, которые при перегонке декарбоксилируются, образуя соответствующие диалкилзамещенные лактоны III и IV.



4,5-Диалкилбутиролактоны III получены также гидрированием 4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов IV в условиях гидрирования ненасыщенных цианолактонов с выходами, достигающими 80%.

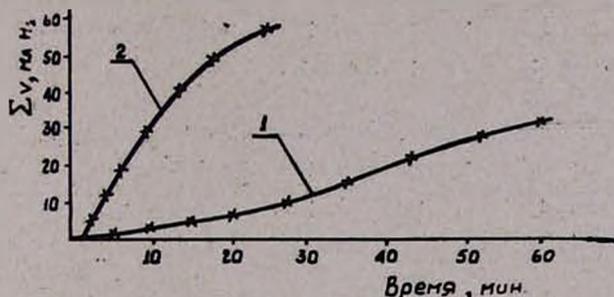
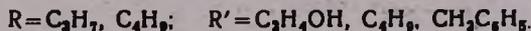
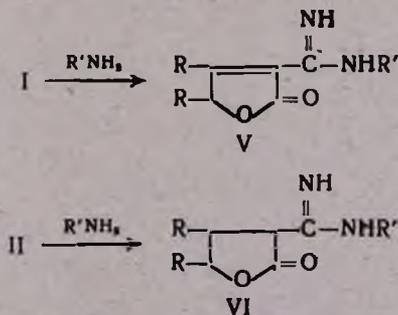


Рис. Кривые гидрирования 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутенолидов в присутствии катализатора: 1 — 5% веса бутенолида; 2 — 10% веса бутенолида.

Строение полученных бутиролактонов III подтверждено данными ИК спектроскопии.

Первичные амины присоединяются по цианогруппе бутенолидов I и бутиролактонов II с образованием амидинов соответствующих лактонов



Строение амидинов, охарактеризованных в виде гидрохлоридов, подтверждено спектральными данными; в ИК спектрах обнаружены полосы поглощения в области $1755-1762$ и $1658-1666\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ пятичленного лактонного кольца и группы $\text{C}=\text{N}$, соответственно, а также полосы поглощения в области 3340 см^{-1} , характерные для иминогруппы.

Экспериментальная часть

Гидрирование 3-цианобутинолидов I производили в этиловом спирте на Pd/CaCO_3 (5% Pd)*. Поглотилось теоретическое количество водорода. Этим путем получены:

1) 3-Циано-4,5-диэтилбутиролактон (86,2%); т. кип. $122-123^\circ/1\text{ мм}$; d_4^{20} 1,0491; n_D^{20} 1,4620; MR_D найдено 43,11, вычислено 43,04. Найдено %: С 64,82; Н 7,93; N 8,57. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 64,71; Н 7,79; N 8,37.

2) 3-Циано-4,5-дипропилбутиролактон (85,0%); т. кип. $131-132^\circ/0,5\text{ мм}$; d_4^{20} 1,0234; n_D^{20} 1,4615; MR_D найдено 52,43, вычислено 52,27. Найдено %: С 67,91; Н 8,57; N 7,43. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 67,71; Н 8,72; N 7,18.

3) 3-Циано-4,5-дибутилбутиролактон (83,8%); т. кип. $150-151^\circ/0,5\text{ мм}$; d_4^{20} 0,9953; n_D^{20} 1,4612; MR_D найдено 61,61, вычислено 61,51. Найдено %: С 70,13; Н 9,43; N 6,43. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено %: С 70,01; Н 9,42; N 6,28.

Алкоголиз 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов. Смесь 4 г 3-циано-4,5-диэтилбутиролактона, 35 мл этилового спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты кипятилась на водяной бане 10 часов. Спирт отогнан, остаток разбавлен водой, экстрагирован эфиром и высушен безводным сульфатом магния. Получено 2,41 г 3-карбоэтокси-4,5-диэтилбутиролактона (47,5%) с т. кип. $133-134^\circ/1\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4515. Найдено %: С 62,2; Н 7,42. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,34; Н 7,55.

Аналогичным образом, из соответствующих 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов получены с выходами 45—50% 3-карбоэтокси-4,5-дипропил- и 3-карбоэтокси-4,5-дибутилбутиролактоны, охарактеризованные ранее [1].

Гидролиз 3-циано-4,5-диалкил- Δ^3 -бутинолидов и 3-циано-4,5-диалкил-бутиролактонов. Смесь 5 г лактона и 15 мл 20%-ной серной кислоты нагревали при перемешивании 15 часов. Реакционную массу насыщали хлоридом аммония, экстрагировали эфиром и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки эфира перегоняли в вакууме. Выходы и физико-химические характеристики полученных 4,5-диалкил- Δ^3 -бутинолидов и 4,5-диалкилбутиролактонов приведены в таблице 1.

* Авторы выражают благодарность Г. А. Чухаджяну за любезное предоставление катализатора.

Таблица 1

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Молекулярная формула	Вычислено, %	
						C	H		C	H
IV (а)	C ₂ H ₅	35,6	118—121/1	0,9921	1,4550	68,71	8,83	C ₈ H ₁₂ O ₂	68,67	8,59
IV (б)	C ₃ H ₇	32,6	130—131/1	0,9725	1,4590	71,72	9,74	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	71,43	9,58
IV (в)	C ₄ H ₉	33,9	140—142/1	0,9421	1,4600	73,25	10,26	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	73,51	10,02
III (а)	C ₂ H ₅	37,5	91—93/1	0,9483	1,4465	67,82	9,98	C ₈ H ₁₄ O ₂	67,60	9,86
III (б)	C ₃ H ₇	35,8	100—103/0,5	0,9483	1,4460	70,57	11,01	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	70,61	10,60
III (в)	C ₄ H ₉	34,2	117—118/0,5	0,9478	1,4480	72,74	11,41	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	72,71	11,12

В ИК спектрах синтезированных соединений обнаружены характерные частоты поглощения карбонильной группы пятичленного лактонного кольца в области 1755—1762 см⁻¹.

Взаимодействие 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов с первичными аминами. Реакция проводилась без растворителя. Смесь бутенолида и эквимольного количества амина оставляли при комнатной температуре на 4 часа. Смесь затвердевала с выделением тепла. Разгонкой в вакууме были получены амидины Δ³-бутенолидов, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, % N	Молекулярная формула	Вычислено, % N	Т. пл. гидрохлорида, °С
Vа	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	68,7	215—220/1	1,4990	11,27	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₃	11,07	253—256
Vб	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	64,4	224—228/1	1,5005	10,19	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,93	268—270
Vв	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	61,4	171—173/1	1,4900	10,23	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂	10,05	213—215
Vг	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	66,7	185—189/1,5	1,4995	9,60	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂	9,79	228—230
VIа	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	78,4	199—203/1	1,4955	11,08	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₃	10,92	238—240
VIб	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	75,1	212—214/1	1,4960	9,98	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	9,86	251—253
VIв	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	53,0	188—190/2	1,4755	10,49	C ₁₅ H ₂₆ N ₂ O ₂	10,45	200—202
VIг	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	49,4	177—180/0,5	1,4955	9,15	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂	9,27	210—212
VIд	C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	42,5	198—202/0,5	1,4965	8,71	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₂	8,48	228—231

Взаимодействие 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с первичными аминами. Смесь 0,002 моля 3-циано-4,5-диалкилбутиролактона и 0,003 моля амина в 50 мл абсолютного ксилола кипятили при перемешивании 3 часов. После отгонки растворителя продукт перегоняли в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных амидинов γ-бутиролактонов (VI а-д) приведены в таблице 2.

При проведении реакции при комнатной температуре продукты получены с более низкими выходами.

В реакции 3-циано-4,5-диалкилбутиролактонов с бензиламином (VI г, д), кроме указанных амидинов, были выделены также кристаллические вещества, изучение которых продолжается. Результаты будут опубликованы в следующих сообщениях.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. 3-ՑԻԱՆ-4,5-ԴԻԱԼԿԻԼ-Δ³-ԲՈՒՏԵՆՆՈՒԴԻՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ք փ ռ լ մ

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների հիդրոլմով ստացված են համապատասխան 3-ցիան-4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ, որոնց հիդրոլիզը և ալկահոլիզը տալիս է 4,5-դիալկիլ- և 3-կարբէթօքսի-4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ:

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների հիդրոլիզը և հետագա հիդրոլմը նույնպես տալիս է 4,5-դիալկիլբուտանոլիդներ:

3-Ցիան-4,5-դիալկիլ-Δ³-բուտենոլիդների և 3-ցիան-4,5-դիալկիլբուտանոլիդների և առաջնային ամինների փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան ամիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, С. Г. Мацюян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, (в печати).

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ γ -ХЛОРКРОТИЛАКРИЛАТОВ

Э. Ц. ГЕВОРКЯН, А. Г. САЯДЯН и С. Г. МАЦОЯН

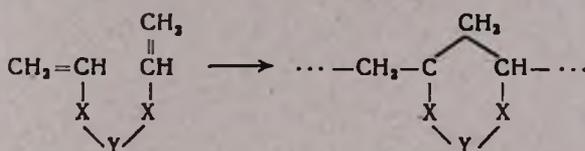
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 VI 1971

Изучены полимеризация γ -хлоркротилакрилатов и свойства полученных полимеров. Найдено, что в условиях радикальной полимеризации образуются линейно-циклические растворимые полимеры.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 6.

Как известно, полимеризация диеновых систем с изолированными двойными связями в положениях 1, 6 протекает по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием циклических линейных полимеров по общей схеме [1]:



Циклическая полимеризация несопряженных диенов широко изучена. Получены полимеры, обладающие ценными техническими свойствами [2], в частности, из аллилакрилатов получены термостойкие полимеры, размягчающиеся при 400—450° [3].

С целью получения новых типов хлорсодержащих акриловых полимеров в настоящей работе изучена способность к циклической полимеризации γ -хлоркротилакрилата и γ -хлоркротилметакрилата. Синтез этих мономеров осуществлен [4] на основе 1,3-дихлорбутена-2—отхода производства хлоропренового каучука.

Можно было ожидать, что γ -хлоркротилакрилаты, как соединения с двумя несопряженными двойными связями, при полимеризации могут образовать как линейно-циклические, так и разветвленно-сшитые полимеры. Наши исследования показали, что полимеризация хлоркротилакрилатов в массе в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса (TiCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3) протекает очень быстро и приводит к образованию трехмерного полимера, нерастворимого в обычных органических растворителях, а полимеризация в присутствии радикальных инициаторов, например перекиси бензоила, направлена в сторону образования линейных растворимых полимеров.

Результаты исследования оптимальных условий радикальной полимеризации хлоркротилакрилатов в массе и растворе (бензол, толуол),

влияние температуры и инициатора на выход полимера приведены на рисунках 1—3. Как и следовало ожидать, полимеризация этих мономеров в массе протекает с намного большей скоростью, чем в растворе. При этом кинетические кривые до максимального значения глубины превращения имеют плавный ход, т. е. не наблюдается ускорения полимеризации образования полимера (гель-эффект).

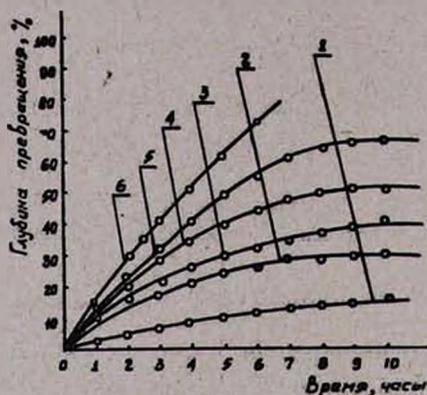


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации γ -хлоркротилакрилата в толуольном растворе при 80° , $[M]=0,5972$ моль/л, концентрация ПБ: 1—0,5; 2—1,0; 3—1,5; 4—2,0; 5—2,5; 6—3,0 моль. % (от мономера).

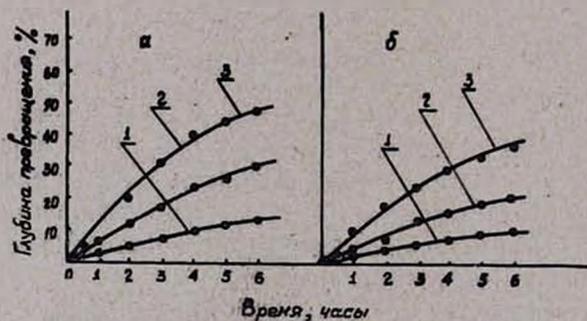


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в толуольном растворе; а) γ -хлоркротилакрилата при: 1—40; 2—60; 3—80° и б) γ -хлоркротилметилакрилата при: 1—40; 2—60; 3—80°; $[M]=0,5972$ моль/л; $[J]=0,01192$ моль/л.

Для уточнения порядка реакции относительно мономера и инициатора были поставлены опыты при различных начальных концентрациях хлоркротилакрилатов ($[M]$) и перекиси бензоила ($[J]$, ПБ) в строго определенных условиях и определены скорости полимеризации (V).

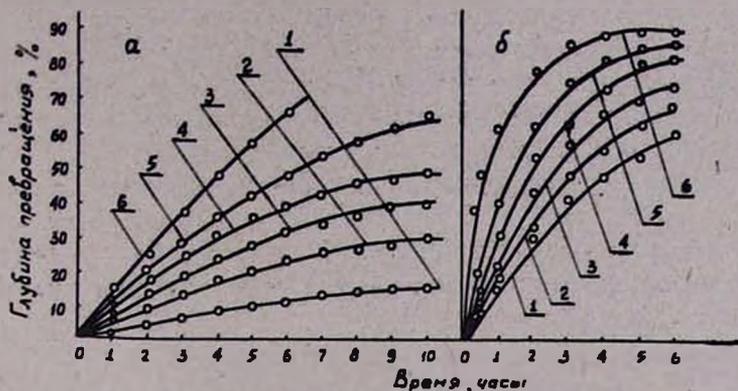


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации γ -хлоркротилметакрилата при 80°: а) в толуольном растворе, $[M]=0,5359$; б) в массе, концентрация ПБ: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 2,5; 6 — 3,0 моль. % (от мономера).

Таблица 1

Полимеризация γ -хлоркротилакрилата в бензольном растворе при концентрации перекиси бензоила 0,0206 моль/л (0,5 вес. % от смеси раствора), температура 80°

[M], моль/л (%)	Глубина превращения, % (время, мин)				$v \cdot 10^{-4}$, моль/л·сек
	10	20	30	40	
1,37 (20)	3,6	7,2	10,8	14,56	0,84
2,0 (30)	4,0	8,15	12,0	15,1	1,03
3,43 (50)	4,5	8,77	9,90	15,6	2,22

По данным таблицы 1 построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера. Найдено, что наклон прямой, соответствующий порядку реакции, практически равен единице.

Таблица 2

Полимеризация γ -хлоркротилакрилата в бензольном растворе при 80°, концентрация мономера 0,5972 мол/л, продолжительность полимеризации 1 час

$[J] \cdot 10^{-2}$, моль/л	0,59	0,89	1,19	1,49	1,791
$V \cdot 10^{-4}$, моль/л·сек	1,666	1,871	2,133	2,39	2,62

На основании данных таблицы 2 построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора. Оказалось, что наклон прямой равен 0,51, и в пределах точности из-

мерений совпадает с теоретической величиной 0,5 при обрыве реакционных цепей путем взаимодействия полимерных радикалов.

Таким образом, найдено, что скорость полимеризации (в растворе) описывается уравнением первого порядка по мономеру и пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$, что является следствием бимолекулярного обрыва реакционных цепей.

Полученные полимеры—белые стекловидные гранулы, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, но не растворимые в петролейном эфире, метаноле. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ (в бензоле при 20°) полимеров при различных условиях полимеризации приведены в таблице 3.

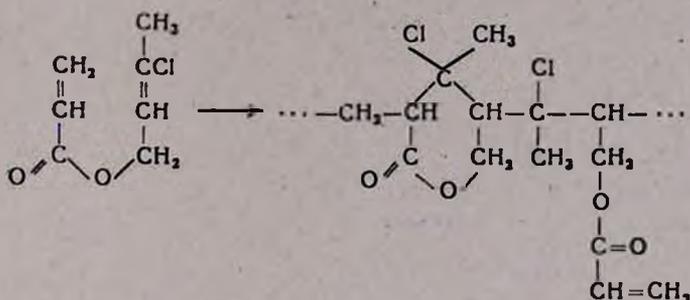
Таблица 3
Влияние условий полимеризации на характеристическую вязкость $([\eta])$ и степень ненасыщенности образующихся полимеров

Мономер	Условия полимеризации	Продолжительность полимеризации, час	Глубина превращения, %	$[\eta]$ полимера	Степень ненасыщенности полимера, %
γ-Хлоркротилакрилат	в блоке при 80° , $[J]=0,1$ моль. % ПБ	с ш и в а е т с я			
	в бензольном растворе, $[M]=10\%$, $[J]=2$ моль. % ПБ при 40°	3	7,25	0,45	13,60
	то же	6	12,60	0,45	13,55
	при 60°	3	17,50	0,42	13,78
	то же	6	30,00	0,43	13,25
	при 80°	3	27,50	0,35	13,22
	то же	10	50,50	0,32	13,05
γ-хлоркротилмет-акрилат	в блоке $[J]=0,2$ моль. % ПБ при 40°	3	31,80	0,75	16,95
	то же	6	50,20	0,76	16,50
	при 60°	3	45,20	0,70	16,32
	то же	6	64,80	0,72	16,75
	при 80°	3	82,20	0,63	16,88
	то же	6	84,00	0,62	16,15
	в бензольном растворе $[M]=10\%$, $[J]=2$ моль. % ПБ при 80°	3	52,60	0,48	14,00
		6	84,50	0,45	14,10

Очищенные образцы полученных растворимых полимеров содержат от 13 до 17% двойных связей из возможных 50%, вычисленных для полимеров в случае полимеризации по винильному механизму. Количественное содержание двойных связей определяли бромид-броматным способом. Полученные данные (табл. 3) указывают, что при радикальной полимеризации хлоркротилакрилатов в массе и растворах степень циклизации полимерных звеньев значительна (66—74%). Как и следовало ожидать, степень циклизации в растворе больше, чем в массе. Со-

держание двойных связей в полимерах отражается на ИК спектрах. Полосы поглощения при 1610, 974 и 988 $см^{-1}$ (соответственно для $C=C-$ и $-C-H-$ в $>C=CH$) отчетливо указывают на присутствие двойных связей. Совокупность этих данных, а также отсутствие в полимерах полос поглощения при 1665 и 890 $см^{-1}$, характерных для

структуры $\begin{matrix} H & Cl \\ | & | \\ -C & -C-Cl_2 \end{matrix}$, мономеров, говорят в пользу частичного протекания полимеризации по винилиденовой, а не по винильной двойной связи. Вероятность такой альтернативы увеличивается также при учете большой полярности хлорвинилиденовой двойной связи, легко вступающей в кажущуюся сополимеризацию. Таким образом, радикальная полимеризация γ -хлоркротилакрилатов протекает главным образом по циклическому механизму, что можно представить схемой:



Экспериментальная часть

γ -Хлоркротилакрилат (т. кип. 56—58°/3 мм; n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 1,1023) и γ -хлоркротилметакрилат (т. кип. 68—70°/3 мм; n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 1,0756) очищали двукратной перегонкой [4].

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, как описано раньше [5—6].

Образовавшийся полимер освобождали от непрореагировавшего мономера переосаждением или перегонкой с водяным паром и сушили при 30—50° в вакууме (5—10 мм) до постоянного веса.

Исследование кинетики проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами. Мономеры, содержащие соответствующее количество инициатора, предварительно освобождали от растворенных газов методом замораживания и оттаивания в глубоком вакууме. Заполненные дилатометры помещали в проточный термостат, в котором поддерживалась желаемая температура с точностью $\pm 0,1^\circ$. Нулевую отметку в капиллярах устанавливали с момента движения мениска в обратном направлении (уменьшение объема). Пересчетный коэффициент при данной температуре вычисляли определением (методом осаждения) количества полимера, образовавшегося в двух параллельных опытах. Характеристическую вязкость полимеров определяли, используя бензольные

растворы (20°); степень ненасыщенности полимеров определяли бромированием в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, одновременно являющейся растворителем.

ԴՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԱԿՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ն. Յ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Լ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՃՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Ուսումնասիրված է զանգվածում և լուծույթում Դ-քլորկրոտիլակրիլատի և Դ-քլորկրոտիլմեթակրիլատի պոլիմերացման ընդունակությունը իոնային կատալիզատորների և ռադիկալային հարուցիչի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերացումն ընթանում է անլուծելի տարածական պոլիմերների առաջացմամբ, մինչդեռ ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ՝ պոլիմերացումը հանգեցնում է լուծելի գծային-ցիկլիկ պոլիմերների առաջացման: Գտնված է, որ ռադիկալային պոլիմերացման դեպքում պոլիմերացման ընդհանուր արագությունն ուղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հարուցիչի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին: Քիմիական և սպեկտրալ եղանակով որոշված է առաջացած պոլիմերների կառուցվածքը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Գ. Մաճոյան, Усп. хим., 35, 70 (1966).
2. Մ. Մ. Котон, Усп. хим., 31, 153 (1962).
3. Ս. Գ. Մաճոյան, Գ. Մ. Սոգոսյան, Ա. Ա. Շոլախյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 2, 178 (1965).
4. Յ. Ս. Գեւորկյան, Ա. Գ. Տյաճյան, Ս. Գ. Մաճոյան—в печати.
5. Ս. Գ. Մաճոյան, Մ. Գ. Վոսկանյան, Մ. Գ. Աւետիսյան, Высокомол., соед., 3, 562 (1961).
6. Ս. Գ. Մաճոյան, Լ. Մ. Առոյան, Высокомол. соед., 3, 1311 (1961).

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНА

XIV. ПРИМЕНЕНИЕ 3-БРОМ-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ
 В НЕКОТОРЫХ СИНТЕЗАХ

А. С. АЗАРЯН, Ш. А. АВETИСЯН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

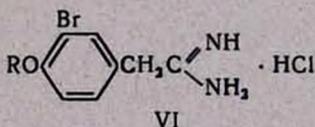
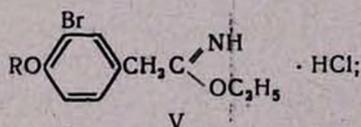
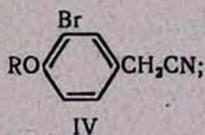
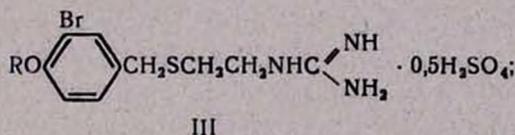
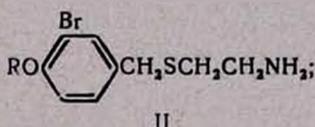
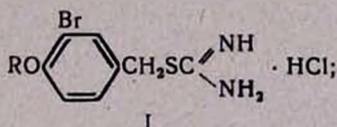
Поступило 20 V 1971

С целью испытания симпатолитических свойств синтезированы гуанидины, исходя из β-(3-бром-4-алкоксибензилмеркапто)этиламина и S-метилизотиомочевины. Получен ряд иминоэфиров и амидинов 3-бром-4-алкоксифенилуксусных кислот.

Табл. 4, библи. ссылок 3.

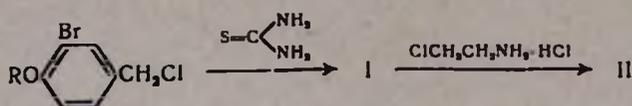
Ранее 3-бром-4-алкоксибензилхлориды были использованы в синтезе некоторых веществ, представляющих интерес для испытания биологической активности или в качестве промежуточных веществ [1].

Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена дальнейшему применению 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов в органическом синтезе, в частности, в получении S-замещенных изотиомочевин I, производных β-меркаптоэтиламина II, гуанидинов III, нитрилов IV, иминоэфиров V, амидинов VI.



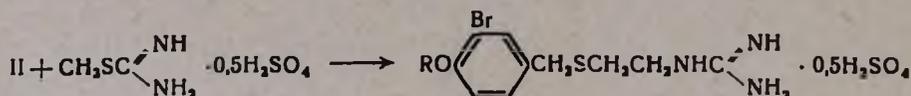
Введением 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов в реакцию с тиомочевинной в среде абсолютного метанола получают хорошо кристаллизующиеся соли S-замещенной тиомочевины I, которые действием гидрохло-

ряда β -хлорэтиламина в присутствии этанольного раствора щелочи по известному способу [2] переведены в производные β -меркаптоэтиламина II.

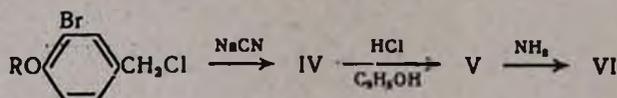


Последние представляют собой желтоватые жидкости со специфическим запахом и быстро карбонизируются на воздухе. Получены также их кристаллические гидрохлориды.

Синтез гуанидинов III осуществлен нагреванием β -(3-бром-4-алкоксисбензилмеркапто)этиламинов II с сульфатом S-метилизотиомочевины в 50%-ном этаноле.



Взаимодействием 3-бром-4-алкоксисбензилхлоридов с цианистым натрием в среде сухого ацетона синтезированы соответствующие нитрилы IV, далее переведенные в гидрохлориды этиловых иминоэфиров по способу Пиннера—пропусканием сухого хлористого водорода [3].



Действием на гидрохлориды этиловых иминоэфиров 3-бром-4-алкоксифенилуксусных кислот аммиаком в среде абсолютного этанола получены гидрохлориды амидинов VI с 84—90% выходами. V и VI—светложелтые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Синтезированные соединения представляют интерес для испытания их симпатолитических с войств.

Экспериментальная часть

Гидрохлориды S-(3-бром-4-алкоксисбензил)изотиомочевины (I). Смесь 0,05 моля 3-бром-4-алкоксисбензилхлорида, 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. Затем отгоняют 30—35 мл растворителя и по охлаждении к остатку приливают 100—150 мл абсолютного эфира. Полученные кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством абсолютного эфира. Ранее были синтезированы метокси- и этокси-производные [1].

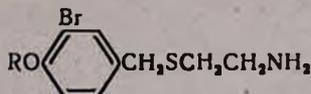
Гидрохлорид S-(3-бром-4-пропоксисбензил)изотиомочевины, выход 78,9%, т. пл. 135—136°. Найдено %: N 8,02; S 9,20; Cl 9,99. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrClN}_2\text{OS}$, Вычислено %: N 8,27; S 9,44; Cl 10,45.

Гидрохлорид S-(3-бром-4-изопропоксибензил)изотиомочевины. Выход 90,9%, т. пл. 138—140°. Найдено %: N 8,63; S 9,80; Cl 10,68. $C_{11}H_{16}BrClN_2OS$. Вычислено %: N 8,27; S 9,44; Cl 10,45.

Гидрохлорид S-(3-бром-4-бутоксибензил)изотиомочевины. Выход 72,7%, т. пл. 140—142°. Найдено %: N 7,58; S 8,91; Cl 10,33. $C_{12}H_{18}BrClN_2OS$. Вычислено %: N 7,92; S 9,06; Cl 10,03.

β -(3-Бром-4-алкоксибензилмеркапто)этиламин (II). К раствору 0,1 моля гидрохлорида S-(3-бром-4-алкоксибензил)изотиомочевины в 50 мл этанола при нагревании и перемешивании прикапывают раствор 20 г (0,5 моля) едкого натра в 200 мл 50%-ного этанола. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 17,4 г (0,15 моля) гидрохлорида β -хлорэтиламина и продолжают перемешивание 2 часа при комнатной температуре и 4 часа при нагревании на водяной бане, отгоняют растворитель. Высушивают над сернокислым натрием, после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица 1



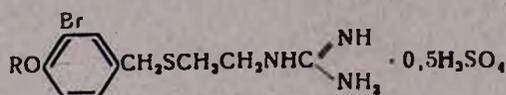
R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %				Т. пл. гидрохлорида, °C
						N		S		
						найден	вычислено	найден	вычислено	
CH ₃	51,1	190—192	C ₁₀ H ₁₄ BrNOS	1,4306	1,6082	5,01	5,07	11,52	11,60	156—158
C ₂ H ₅	58,8	205—208	C ₁₁ H ₁₆ BrNOS	1,3728	1,5911	5,15	4,82	10,92	11,04	148—150
C ₃ H ₇	52,3	209—211	C ₁₂ H ₁₈ BrNOS	1,4095	1,6012	4,12	4,60	9,98	10,53	143—145
изо-C ₃ H ₇	42,7	203—205	C ₁₂ H ₁₈ BrNOS	1,3276	1,5802	4,46	4,60	9,80	10,53	106—109
C ₄ H ₉	44,0	214—216	C ₁₃ H ₂₀ BrNOS	1,3628	1,5905	4,01	4,40	9,82	10,07	—

Сульфаты β -(3-бром-4-алкоксибензилмеркапто)этилгуанидинов (III). Смесь 0,01 моля II в 30 мл 50%-ного этилового спирта и 1,36 г (0,01 моля) сульфата S-метилизотиомочевины кипятят в течение 5—6 часов, отгоняют растворитель, оставшуюся густую массу промывают эфиром, полученные кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

3-Бром-4-алкоксибензилцианиды (IV). Смесь 0,1 моля 3-бром-4-алкоксибензилхлорида, 7,4 г (0,15 моля) цианистого натрия, 1 г йодистого натрия и 75 мл абсолютного ацетона при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 15—16 часов. Затем отфильтровывают осадок. После отгонки ацетона к остатку приливают 50 мл воды и экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт высушивают над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Ранее были синтезированы метокси и этокси производные [1].

3-Бром-4-пропоксибензилцианид, выход 82,7%, т. пл. 58—60°. Найдено %: N 5,90; Br 31,90. $C_{11}H_{11}BrNO$. Вычислено %: N 5,51; Br 31,47.

Таблица 2

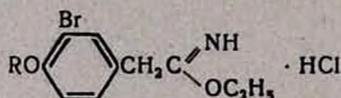


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	88,2	154—156	C ₁₁ H ₁₆ BrN ₂ O·0,5H ₂ SO ₄	11,95	11,43	13,38	13,09
C ₂ H ₅	90,0	165—167	C ₁₂ H ₁₈ BrN ₂ O·0,5H ₂ SO ₄	11,39	11,01	12,41	12,61
C ₃ H ₇	91,4	128—130	C ₁₃ H ₂₀ BrN ₂ O·0,5H ₂ SO ₄	11,03	10,63	11,87	12,16
изо-C ₃ H ₇	71,4	155—157	C ₁₃ H ₂₀ BrN ₂ O·0,5H ₂ SO ₄	11,08	10,63	12,09	12,16
C ₄ H ₉	80,2	180—182	C ₁₄ H ₂₂ BrN ₂ O·0,5H ₂ SO ₄	10,71	10,26	12,19	11,74

3-Бром-4-изопропоксибензилцианид, выход 16,0%; т. кип. 158—160°/0,5 мм; d_4^{20} 1,3476; n_D^{20} 1,5463; MR_D найдено 59,74, вычислено 58,55. Найдено %: N 5,06; Br 31,89. $C_{11}H_{13}BrNO$. Вычислено %: N 5,51; Br 31,47.

3-Бром-4-бутоксibenзилцианид, выход 80,0%, т. кип. 178—180°/0,5 мм; d_4^{20} 1,3210; n_D^{20} 1,5439; MR_D найдено 64,07, вычислено 63,17. Найдено %: N 4,80; Br 30,20. $C_{12}H_{14}BrNO$. Вычислено %: N 5,22; Br 29,82.

Таблица 3



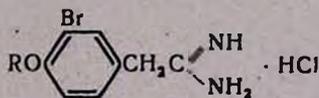
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	90,0	126—128	C ₁₁ H ₁₃ BrClNO ₂	5,04	4,53	11,57	11,49
C ₂ H ₅	75,0	130—132	C ₁₂ H ₁₇ BrClNO ₂	4,55	4,34	10,62	10,99
C ₃ H ₇	66,2	120—122	C ₁₃ H ₁₉ BrClNO ₂	3,82	4,16	10,82	10,54
изо-C ₃ H ₇	61,0	162—164	C ₁₃ H ₁₉ BrClNO ₂	3,95	4,16	10,80	10,54

Гидрохлориды этиловых иминоэфиров 3-бром-4-алкоксифенилуксусных кислот (V). Через смесь 0,03 моля IV, 1,38 г (0,03 моля) абсолютного спирта и 30 мл абсолютного эфира при охлаждении водой пропус-

кают ток сухого хлористого водорода до насыщения (20 мин.). Смесь оставляют на два дня при комнатной температуре, затем прибавляют 30 мл сухого ацетона и отфильтровывают. Кристаллы промывают абсолютным ацетоном и сушат (табл. 3).

Гидрохлориды 3-бром-4-алкоксифенилацетамидинов (VI). Смесь 0,01 моля V в 20 мл этилового спирта насыщают аммиаком до полного растворения осадка (около 30 мин.). Отгоняют этиловый спирт досуха, прибавляют 15мл сухого ацетона или эфира, полученные кристаллы отфильтровывают (табл. 4).

Таблица 4



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	92,2	162—164	C ₉ H ₁₂ BrClN ₂ O	10,39	10,01	12,29	12,69
C ₂ H ₅	93,4	95—98	C ₁₀ H ₁₄ BrClN ₂ O	8,99	9,53	12,42	12,08
C ₃ H ₇	84,2	99—101	C ₁₁ H ₁₆ BrClN ₂ O	9,40	9,10	11,90	11,53
н-С ₃ H ₇	65,0	146—148	C ₁₁ H ₁₆ BrClN ₂ O	9,37	9,10	11,22	11,53

ԳՈՒԱՆԻԳԻՆԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIV. 3-ԲՐՈՄ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆՉԻԼՔՐՈՐԻԴՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐՈՒՄ

Հ. Ս. ԱԶԱՐՅԱՆ, Ծ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

3-Բրոմ-4-ալկոքսիբենզիլքլորիդները օգտագործված են 3-տեղակալված իզոմիզանյութեր, β-մերկապտաէթիլամիններ, ցուանիդիններ, նիտրիլներ, իմինաէսթերներ և ամիդիններ սինթեզելու համար:

β-(3-Բրոմ-4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլզուանիդինները սինթեզված են՝ S-մեթիլիզոմիզանյութի և β-3-բրոմ-4-ալկոքսիբենզիլմերկապտա)էթիլամինների փոխազդմամբ: Վերջիններս ստացված են S-3-բրոմ-4-ալկոքսիբենզիլիզոմիզանյութերի հիդրոքլորիդների և β-քլորէթիլամինի հիդրոքլորիդի կոնդենստով: 3-Բրոմ-4-ալկոքսիֆենիլքաթալաթթուների էթիլային իմինաէսթերներ են ստացված համապատասխան նիտրիլների և էթիլային սպիրտի խառնուրդը քլորաջրածնով հագեցնելով: Եթիլային իմինաէսթերները ամոնիակի հետ ուսկցիայի մեջ մտցվելով ստացված են ամիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 532 (1964).
2. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968); Т. Р. Овсепян, П. Р. Акоюн, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 23, 534, (1970).
3. А. Риппер, Вег. 16, 1654 (1883); А. Риппер, Вег., 17, 178 (1884).
4. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТИЛЕНИМИНОАЛКИЛОВЫХ
 ЭФИРОВ 3-МЕТОКСИ-4-БУТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

М. П. УНАНЯН, Н. М. ГЕВОРКЯН, Р. А. АЛЕКСАНЯН и А. Л. МНДЖОЯН

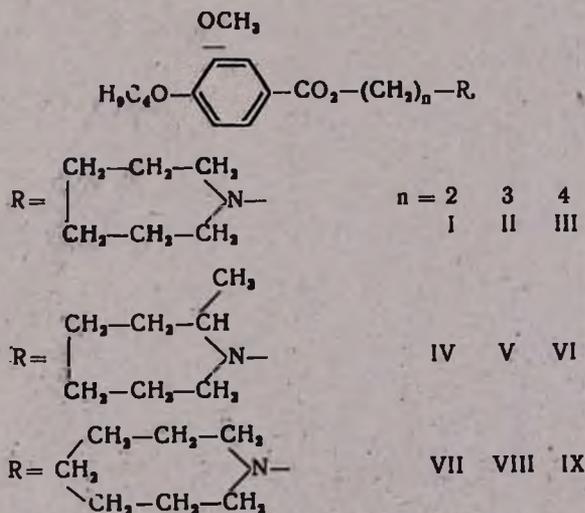
Институт тонкой органической химии им. А. Л. МНДЖОЯНА
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

С целью изучения фармакологических свойства синтезированы некоторые полиметилениминоалкиловые эфиры 3-метокси-4-бутоксibenзойной кислоты; приведены результаты предварительного фармакологического испытания тартратов и цитратов промежуточных аминоспиртов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В литературе имеются сведения о биологической активности аминоэфиров 3-метокси-4-бутоксibenзойных кислот [1]. С целью изучения их влияния на сердечно-сосудистую систему нами синтезированы вещества с общей формулой:



Гексаметиленимин получен восстановлением ϵ -капролактама алюминидом лития по методу Блайка и Доренбоса [2] в смеси эфир-тетрагидрофуран, так как по прописи нужно было работать с большим количеством растворителя.

Таблица 1

Ф о р м у л а	Т. кип., °С/мм	Выход, %	Молекулярная формула	n _D ¹⁵	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %					
						вычислено			най д е н о		
						С	Н	Н	С	Н	Н
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \end{array}$	98—101/12 ^a	73,4	C ₈ H ₁₇ NO	1,4832	0,9934	67,08	11,96	9,78	67,07	12,2	10,08
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH} \end{array}$	112—114/9 ^b	72,8	C ₉ H ₁₉ NO	1,4828	0,9772	68,78	12,10	8,91	69,07	12,10	8,59
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \end{array}$	110—112/4 ^c	72,6	C ₁₀ H ₂₁ NO	1,4810	0,9591	70,17	12,08	8,18	70,61	12,56	7,96
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \qquad \qquad \diagup \qquad \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \end{array}$	74—77/1 ^d	74,6	C ₉ H ₁₉ NO	1,4860	0,9890	68,78	12,10	8,91	68,60	12,40	8,96
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH} \end{array}$	88—101/1 ^e	73,8	C ₁₀ H ₂₁ NO	1,4850	0,9800	70,17	12,08	8,18	70,43	12,11	8,56
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \end{array}$	110—114/2	73,5	C ₁₁ H ₂₃ NO	1,4830	0,9596	71,35	12,43	7,56	71,81	11,90	7,49

а. В лит. [3], 113°/23 мм; б. в лит. [3], 112—114°/9 мм; с. в лит. [4], 110—112°/4 мм; д. в лит. [3], 123°/32 мм; е. в лит. [3], 134—135°/16 мм;

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	74—76/2 ^f	74,2	C ₉ H ₁₉ NO	1,4830	0,9705	68,78	12,10	8,91	68,86	12,58	9,08
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	96—99/1 ^g	73,6	C ₁₀ H ₂₁ NO	1,4852	0,9487	80,17	12,08	8,18	70,42	12,48	8,26
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	132—134/2	73,1	C ₁₁ H ₂₃ NO	1,4820	0,9269	71,35	12,43	7,56	71,04	12,80	7,81

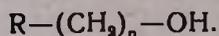
f. в лит. [3] 109—112°/14 мм; g. в лит. [3]. 121—124°/9 мм.

α -Метилгексаметиленимин (а) и гептаметиленимин (б) синтезированы по следующим схемам:

(а) Циклогексанон \rightarrow α -хлорциклогексанон \rightarrow α -метилциклогексанон [3] \rightarrow оксим α -метилциклогексанона \rightarrow изооксим \rightarrow α -метилгексаметиленимин.

(б) Циклогексанон \rightarrow циклогептанон \rightarrow оксим циклогептанона \rightarrow изооксим \rightarrow гептаметиленимин.

Конденсацией иминов с этиленхлоргидрином, триметиленхлоргидрином и δ -бромбутилацетатом синтезированы следующие аминспирты (табл. 1):



Аминспирты введены в реакцию с хлорангидридом 3-метокси-4-бутоксibenзойной кислоты [1] (табл. 2). Для исследования биологических свойств аминсфирмы переведены в растворимые соли—гидрохлориды, йодметилаты и йодэтилаты (табл. 2).

Проведено фармакологическое исследование тартратов и цитратов аминспиртов, представляющих собой тягучие некристаллизующиеся масла.

Влияние этих солей изучалось на наркотизированных (уретаном с хлоралозой) кошках. Изменение объемной скорости коронарного кровотока измерялось методом Моравица и Цана в модификации Кавериной. Установлено, что тартраты гексаметиленаминспиртов в дозах 0,5 мг/кг при внутривенном введении приводят к увеличению коронарного кровотока на 40—60% в течение 1 часа и более. Однако цитраты этих же аминспиртов в дозах даже 3—5 мг/кг не обладают коронарорасширяющим действием.

При введении метильной группы в α -положение цикла (α -метилгексаметиленаминспирты) тартраты в больших дозах незначительно увеличивают коронарный кровоток, а цитраты не оказывают заметного влияния. При увеличении же цикла на метиленовую группу (гептаметиленаминспирты) тартраты ее оказывают заметного влияния на коронарный кровоток, а цитраты, наоборот, заметно уменьшают объемную скорость коронарного тока.

Результаты фармакологического исследования аминсфирмов будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

β -Аминоэтанола и γ -аминопропанола [4]. К 0,1 моля имина при нагревании на водяной бане по каплям добавляют 0,1 моля этиленхлоргидрина или триметиленхлоргидрина, после чего нагревают 16 часов при 100°. Обрабатывают 40%-ным раствором едкого натра, экстрагируют бензолом, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме (табл. 1).

δ -Аминобутанола [5]. К кипящему раствору 0,1 моля δ -бромбутилацетата в 50 мл абсолютного бензола по каплям добавляют раствор 0,1 моля имина в 50 мл бензола. Кипятят смесь 8 часов. Отфильтровывают и отгоняют бензол. Прибавляют к остатку приблизительно 50 мл воды и бромистоводородную кислоту до слабокислой реакции и кипятят 30 ми-

Вещества	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
I	72,4	230—232/2	$C_{20}H_{31}NO_4$	1,5256
II	71,5	237—239/2	$C_{21}H_{33}NO_4$	1,5218
III	71,6	247—249/2	$C_{22}H_{35}NO_4$	—
IV	71,4	214—216/1	$C_{21}H_{33}NO_4$	1,5245
V	70,8	218—220/1	$C_{22}H_{35}NO_4$	1,5220
VI	69,9	232—234/1	$C_{23}H_{37}NO_4$	—
VII	70,8	216—218/1	$C_{21}H_{33}NO_4$	1,5230
VIII	69,8	223—225/1	$C_{22}H_{35}NO_4$	1,5210
IX	69,3	236—238/1	$C_{23}H_{37}NO_4$	—

Таблица 2

d_4^{20}	R_f	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С		
		вычислено			най д е н о			гидро- хлориды	йод- метилаты	йод- этилаты
		С	Н	N	С	Н	N			
1,0496	0,65	68,76	8,88	4,00	69,01	8,50	4,24	124—126	142—144	139—141
1,0637	0,60	69,42	9,31	3,85	69,67	8,9	3,44	129—131	146—148	134—136
—	0,55	70,02	9,28	3,81	69,76	9,6	3,73	89—91	105—107	95—96
1,0546	0,70	69,42	9,09	3,85	69,69	9,18	3,64	127—129	147—148	137—139
1,0607	0,67	70,02	9,28	3,71	69,73	9,37	3,84	132—134	152—153	129—131
—	0,64	70,58	9,46	3,58	70,32	9,28	3,31	94—95	111—113	93—95
1,0588	0,75	69,42	9,09	3,85	69,19	8,97	4,00	129—130	144—145	124—125
1,0614	0,70	70,02	9,28	3,71	70,48	9,48	3,92	139—141	141—142	129—131
—	0,66	70,58	9,46	3,58	70,78	9,68	3,72	96—98	99—101	91—92

нут с добавкой активированного угля и горячим фильтруют. По охлаждении подщелачивают концентрированным раствором аммиака, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния (табл. 1).

Полиметилениминоалкиловые эфиры 3-метокси-4-бутоксibenзойной кислоты. К раствору 0,05 моля хлорангидрида 3-метокси-4-бутоксibenзойной кислоты в 100 мл абсолютного бензола приливают раствор 0,05 моля аминспирта в 50 мл того же растворителя. Кипятят смесь в течение 12 часов, по охлаждении обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго, подщелачивают водно-кислый слой и многократно экстрагируют эфиром. Сушат сульфатом магния (табл. 2).

Соединения хроматографированы на окиси алюминия II степени активности, в системе ацетон—гептан (2:3); проявление—парами йода.

**3-ՄԵԹՕՔՍԻ-4- ԲՈՒՏՕՔՍԻԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ
ՊՈԼԻՄԵԹԻԼԵՆԻՄԻՆԱԱԿԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐ**

Մ. Պ. ՂՈՒՆԱՆՅԱՆ, Ն. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Բ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և **Ա. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ**

Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզվել են 3-մեթօքսի-4-բուտօքսիբենզոական թթվի հեքսամեթիլենիմինա-նա-α-մեթիլ-հեքսամեթիլենիմինա- և հեպտամեթիլենիմինաակտիլեթերներ: Միջանկյալ ամինասպիրտների տարտրատները և ցիտրատները հանձնված են ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, Г. А. Хоренян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 195 (1965).
2. F. F. Blicke, N. J. Doorenbos, J. Am. Chem. Soc., 76, 2317 (1954).
3. P. D. Bartlett, R. H. Rosenwald, J. Am. Chem. Soc., 56, 1991 (1934).
4. F. F. Blicke, US pat 2,748,113 (1957). С. А., 51, P 8815 (1957).
5. В. М. Соловьев, А. П. Арендарук, А. П. Сколдинов, ЖОХ, 29, 631 (1959).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-АМИНО- ПИПЕРИДИН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН и В. Н. МАДАКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 30 VI 1971.

Из 1,2,5-триметил-4-окси-4-цианопиперидина получены 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновая кислота и некоторые ее производные.

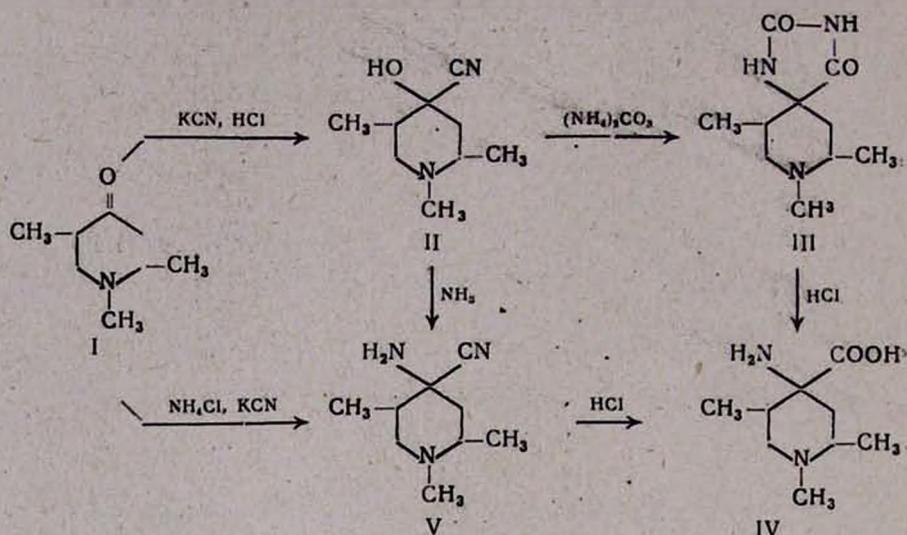
Библ. ссылок 7.

За последние годы потребность в α -аминокислотах неуклонно возрастает в связи с широким использованием их в биохимии, микробиологии и т. д. Известно большое число методов синтеза α -аминокислот алифатического, ароматического и гетероциклического рядов [1]. В настоящей статье описываются синтез и некоторые превращения α -аминокислоты пиперидинового ряда—1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IV), полученной с целью изучения биологической активности этой кислоты и ее производных.

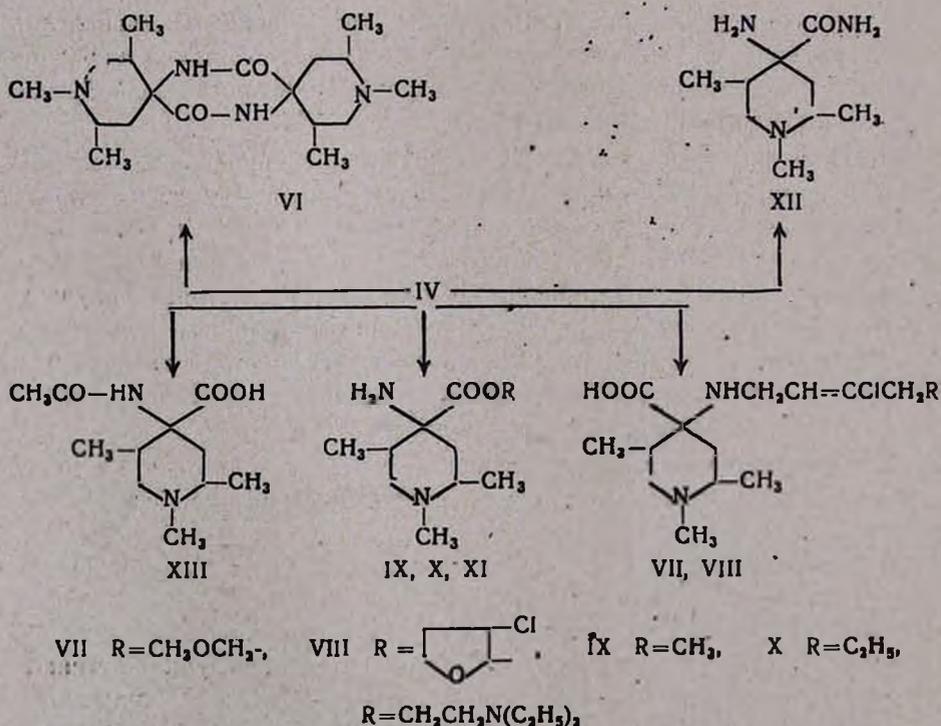
Установлено, что 1,2,5-триметил-4-окси-4-цианопиперидин (II) [2], аналогично другим оксинитрилам [3] образует в водном растворе карбоната аммония соответствующий гидантоин—1,2,5-триметил-4-спирогидантоинно-5-пиперидин (III). Гидантоин III гидролизуется в 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновую кислоту (IV), которая получена также взаимодействием пиперидона I с водным раствором хлористого аммония и цианистым калием, а также пропусканием тока аммиака через раствор оксинитрила II в метаноле. Аминонитрил V гладко гидролизуется в α -аминокислоту IV.

Установлено, что из вышеуказанных трех путей синтеза α -аминокислоты IV первый вариант является наиболее удобным, обеспечивающим лучший выход аминокислоты IV.

Изучены некоторые превращения α -аминокислоты IV. Кипячением ее в этиленгликоле получен 2,3,5,11,12,14-гексаметил-3,7,12,15-тетраза-8,16-диоксодиспиро[5,2,5,2]гексадекан (VI). Взаимодействием 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 1,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутена-2 с аминокислотой IV получены 1,2,5-триметил-4-(5'-метокси-3'-хлорпентен-2'-ил)амино-4-карбоновая кислота (VII) и 1,2,5-триметил-4[4'-(3"-хлор-



2''-тетрагидрофурил)-3'-хлорбутен-2'-ил] аминопиперидин-4-карбоновая кислота (VII). Аминокислота IV образует сложные эфиры IX, X, XI с метанолом, этанолом и диэтиламиноэтанолом. Пропусканием тока аммиака через спиртовой раствор IV получен ее амид XII, взаимодействием же IV с ацетилхлоридом синтезирован ацетамид XIII.



Экспериментальная часть

1,2,5-Триметил-4-пиперидон (I) [4] и 1,2,5-триметил-4-окси-4-циано-пиперидин (II) [2] получены известным способом.

1,2,5-Триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидин (III). Смесь 25,2 г (0,15 моля) 1,2,5-триметил-4-окси-4-цианопиперидин (II), 28,8 г (0,3 моля) карбоната аммония и 120 мл воды перемешивалась 5 часов при 80—90°. После удаления воды под уменьшенным давлением выпал белый осадок. Осадок несколько раз промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 30,7 г (92,6%) 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидина (III). Т. пл. 249—250° (из смеси спирт—вода). Найдено %: N 19,68. $C_{10}H_{17}N_3O_2$. Вычислено %: N 19,89.

1,2,5-Триметил-4-амино-4-цианпиперидин (V). А. К 20,2 г (0,14 моля) 1,2,5-триметил-4-пиперидона (I) и 10 г (0,18 моль) хлористого аммония в 50 мл метанола добавлено по каплям 12 г (0,18 моля) цианистого калия, растворенного в 25 мл воды [5]. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 суток. После удаления метанола, образовавшееся маслообразное вещество экстрагировано эфиром и высушено сульфатом магния. Получено 12,1 г (50,6%) 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (V); т. кип. 135°/16 мм; n_D^{20} 1,4803; d_4^{20} 0,9857; M_{RD} найдено 48,15, вычислено 48,74. Найдено %: N 24,72; 24,68. $C_9H_{17}N_3$. Вычислено %: N 25,12.

Б. 5 г (0,03 моля) 1,2,5-триметил-4-окси-4-цианпиперидина (II) в 25 мл сухого метанола нагревалось (60°) при пропускании тока газообразного аммиака в течение 2 часов. После удаления метанола остаток перегнан в вакууме. Получено 2,4 г (48,2%) 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (V); т. кип. 135°/16 мм; n_D^{20} 1,4805.

Гидролиз 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидина (III). В закрытую стеклянную ампулу емкостью 300 мл помещено 16 г (0,08 моля) 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидина (III), 35 мл концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды. Смесь нагревалась при 120° в течение 3 часов. При этом гидантоин III полностью растворился. Раствор отфильтрован и выпарен досуха при пониженном давлении. Осадок растворен в 60 мл сухого этанола и к раствору добавлено эквимолекулярное количество пиридина. Образовавшийся осадок отфильтрован и промыт спиртом. Получено 6,8 г (48,2%) 1,2,5-триметил-4-амино-пиперидин-4-карбоновой кислоты (IV), т. пл. 311° (из этанола). Найдено %: N 15,03; 15,62. $C_9H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: N 15,04.

Гидролиз 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (V). В закрытую стеклянную ампулу емкостью 300 мл помещено 3,8 г (0,02 моля) 1,2,5-триметил-4-амино-4-цианпиперидина (V) и 30 мл концентрированной кислоты. Гидролиз и обработка проведены вышеописанным способом. Получено 2,7 г (63,8%) 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IV); т. пл. 310° (из этанола). Проба смешения с α -аминокислотой, полученной гидролизом гидантоина III не дала депрессии температуры плавления. Йодметилат, т. пл. 283°. Найдено %: N 8,62.

J 37,97. $C_{10}H_{21}N_2O_2$. Вычислено %: N 8,53; J 38,67. Хлоргидрат, т. пл. 291°. Найдено %: Cl 11,81. $C_9H_9N_2O_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,38.

Щелочной гидролиз 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидина (III). Смесь 7 г (0,03 моля) 1,2,5-триметил-4-спирогидантоино-5-пиперидина и 50 мл 15%-ного водного раствора едкого натра нагревалась в течение 10 часов при 100—110°, затем подкислена соляной кислотой и добавлено 5 мл пиридина. После удаления 1/3 части воды выпали белые кристаллы. Получено 2,7 г (43,7%) 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IV); т. пл. 310° (из этанола). Проба смешения с образцом, полученным в предыдущем опыте, не дала депрессии температуры плавления.

2,3,5,11,12,14-гексаметил-3,7,12,15-тетраза-8,16-диоксодиспиро-5,2,5-2-гексадекан (VI). Смесь 4 г (0,02 моля) аминокислоты IV и 20 мл этиленгликоля нагревалась при 175° в течение 6 часов. После частичного удаления этиленгликоля остаток оставлен на сутки в холодильнике. Образовавшиеся кристаллы отфильтрованы и промыты спиртом. Получено 3 г (83,1%) дикетопиперазина VI, т. пл. 280° (из спирта). Найдено %: N 16,49; 16,56. $C_{18}H_{32}N_4O_2$. Вычислено %: N 16,65.

1,2,5-Триметил-4-(5'-метокси-3'-хлорпентен-2'-ил)аминопиперидин-4-карбоновая кислота (VII). Смесь 1,5 г (0,01 моля) IV и 2,8 г (0,02 моля) 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 [6] в 15 мл этанола нагревалась в течение 12 часов при 80°. После удаления растворителя выпали белые кристаллы. Получено 1,7 г (66,2%) 1,2,5-триметил-4-(5'-метокси-3'-хлорпентен-2'-ил)аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (VII); т. пл. 300° (из спирта). Найдено %: Cl 11,01; N 8,61. $C_{15}H_{27}N_2O_3Cl$. Вычислено %: Cl 11,13; N 8,78.

1,2,5-Триметил-4-[4'-(3"-хлор-2"-тетрагидрофурил)-3'-хлорбутен-2'-ил]аминопиперидин-4-карбоновая кислота (VIII). Из 3 г (0,02 моля) IV, 3 г (0,02 моля) 1,3-дихлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутена-2 [7] в 20 мл этанола вышеописанным способом получено 3,3 г (54,1%) VIII, т. пл. 305° (из спирта). Найдено %: Cl 18,23; N 7,01. $C_{17}H_{28}N_2O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 18,69; N 7,38.

Метилловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IX). Смесь 2 г (0,01 моля) IV, 15 мл метанола и 1,5 мл серной кислоты нагревалась в течение 5 часов при 65°. После удаления метанола к остатку добавлено 3 мл пиридина и 10 мл этанола. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 2 г (93,0%) метилового эфира 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (IX); т. пл. 130° (из спирта). Найдено %: N 13,50; 13,61. $C_{10}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: N 13,98.

Аналогичным образом получен этиловый эфир X. Выход 78,2%; т. пл. 260° (из спирта). Найдено %: N 13,21; 12,85. $C_{11}H_{22}N_2O_2$. Вычислено %: N 13,72.

Диэтиламиноэтиловый эфир 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (XI); выход 75,1%, т. пл. 298°. Найдено %: N 15,04. $C_{19}H_{31}N_3O_2$. Вычислено %: N 14,72.

Амид 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (XII). 2 г (0,01 моля) этилового эфира 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (X) в 30 мл сухого этанола насыщены амиаком (3 г). Смесь в закрытой ампуле взбалтывалась в течение 2 суток при комнатной температуре. После удаления растворителя получено 1,6 г (92,5%) амида 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты (XII); т. пл. 263°. Найдено %: N 22,52. $C_9H_{19}N_3O$. Вычислено %: N 22,68.

1,2,5-Триметил-4-ацетамидопиперидин-4-карбоновая кислота (XIII). Смесь 2 г (0,01 моля) IV и 10 мл ацетилхлорида нагревалась в течение 10 часов. После удаления избытка ацетилхлорида осадок растворен в спирте и добавлен пиридин до щелочной реакции. Осадок отфильтрован и промыт этанолом. Получено 1,9 г (77,5%) 1,2,5-триметил-4-ацетамидопиперидин-4-карбоновой кислоты (XIII); т. пл. 304°. Найдено %: N 12,49. $C_{11}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: N 12,27.

1,2,5-ՏՐԻՄԵՏԻԼ-4-ԱՄԻՆԱՊԻՊԵՐԻԴԻՆ-4-ԿԱՐԲՈՆԱԹՔՎԻ
ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Վ. Ն. ՄԱԿԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

1,2,5-Տրիմեթիլ-4-ցիանպիպերիդին-4-ոլի (II) և ջրային ամոնիումի կարբոնատի փոխազդմամբ ստացվում է 1,2,5-տրիմեթիլ-4-սպիրոհիդան (տոինա-) -5-պիպերիդին (III), Հիդանտոինը (III) ազաթթվով հիդրոլիզի ենթարկելիս առաջանում է 1,2,5-տրիմեթիլ-4-ամինապիպերիդին-4-ցիանպիպերիդինի (V) հիդրոլիզով: Վերջինս ստացվում է 1,2,5-տրիմեթիլպիպերիդոն-4-ի (I) և ամոնիումի քլորիդի ու կալիումի ցիանիդի ջրային լուծույթի փոխազդեցությամբ: α-Ամինաթթուն (IV) էթիլենգլիկոլում եռացնելիս գոյանում է համապատասխան դիկետոպիպերազինը (VI), տարբեր տեղակալված խմբեր պարունակող պլիլիհալոգենների հետ առաջացնում է N-ալկիլ ածանցյալներ (VII, VIII), տարբեր սպիրտների հետ տալիս է համապատասխան էսթերներ (IX, X, XI): α-Ամինաթթվի միջով ամոնիակի հոսանք անցկացնելիս գոյանում է ամինաթթվի ամիդը (VII), իսկ ացետիլքլորիդի հետ փոխազդելով՝ N-ացետիլ ածանցյալը (XIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Гринштейн, М. Вениц, «Химия аминокислот и пептидов», Изд. «Мир», Москва, 1965 стр. 47.
2. И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 26, 3181 (1956).
3. A. O. Rogers, R. D. Emmick, L. W. Tyran, L. B. Phillips, A. A. Levine. N. D. Scoth, J. Am. Chem. Soc., 71, 1837 (1949).
4. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 504.
5. Н. Д. Зелинский, Г. Л. Стадников, ЖРФХО, 58, 722 (1906).
6. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 195 (1957).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.47+691.55

ИНТЕНСИВНАЯ СУШКА ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ
 ДВУВОДНОГО ГИПСА

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ПРИ
 ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

Л. Г. БАГИНОВА, С. С. КАРАХАНЫАН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 9 VIII 1971

Изучено изменение пропорциональных величин константы равновесия от температуры реакции дегидратации фосфогипса. На основе полученных данных вычислены значения теплового эффекта, энтропии и изобарного потенциала.

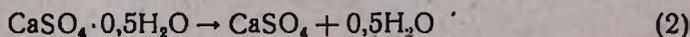
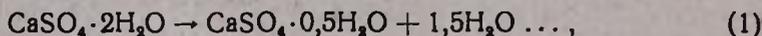
Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В предыдущих сообщениях [1,2] была изложена сущность ранее разработанного способа интенсивной сушки фосфогипса, который сводится к его дегидратации до состояния растворимого ангидрита. Последующее омешивание его с исходным фосфогипсом позволяет получить дегидрат требуемой влажности.

В настоящей работе излагаются результаты исследования по определению термодинамических величин, необходимых для изучения процесса дегидратации фосфогипса.

В ряде работ, обобщенных в [3], изложены результаты исследований по изучению термодинамических свойств природного гипса и продуктов дегидратации; данные же по изучению термодинамических величин процесса дегидратации фосфогипса в литературе отсутствуют.

В процессе термического разложения (выше 50°) дегидратация фосфогипса, как и обыкновенного гипса, происходит в 2 стадии:



Константы гетерогенного равновесия этих реакций:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \cdot P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \quad \text{и} \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \cdot P_{\text{CaSO}_4} / P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}}$$

При исследуемых температурах в газовой фазе содержится ничтожное количество паров полуводного и двухводного гипса и ангидрита, так

что общее давление системы фактически определяется давлением паров дегидратационной воды:

$$P = P_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}$$

и для K_p можно принять:

$$K_p \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}, \quad K_p \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \quad (3)$$

Для проведения экспериментов нами использован фосфогипс, полученный из Воскресенского химического комбината [1], и для сравнения—реактивный гипс марки «х.ч.». Опыты по определению константы равновесия реакции (1) проводили по методике [4], на экспериментальной установке, представленной на рисунке 1.

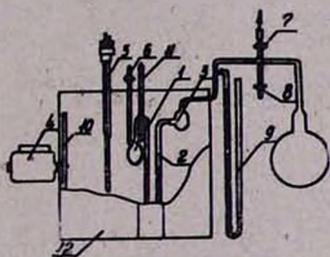


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1—эвакуированный сосуд; 2—манометрическая трубка; 3—резервуар; 4—мотор; 5—контактный термометр; 6, 7—кран в атмосферу; 8—кран к вакуум-наосу; 9—внешний манометр; 10—вентилятор; 11—термометр; 12—термостат.

Навеска фосфогипса, предварительно высушенная при 35—38° до постоянного веса, помещалась в вакуированный сосуд, емкостью 10 мл, 1, соединенный с манометрической трубкой, высотой 205 мм 2, второй конец которой соединен со стеклянным резервуаром 3, снабженным открытым манометром 9. Реактор погружался в воздушный термостат 12 со смотровым окном, снабженный вентилятором 10, нагревательным прибором и контактным термометром 5.

Перед началом опыта в реакторе создавалось разрежение. С повышением температуры выделялись пары воды. Уровень ртути в трубке выравнивался с помощью крана 8, а давление замерялось по показаниям внешнего манометра. Система выдерживалась при постоянной температуре до установления постоянных показаний манометра. Затем терморегулятор устанавливался на более высокую температуру. Когда в ходе дегидратации давление водяных паров в реакторе превышало атмосферное, замер давления производился по внутреннему манометру; уровень ртути манометрической трубки выравнивался с помощью крана 6. Равновесие системы, нарушаемое в момент открытия крана, быстро восстанавливалось.

Результаты измерений упругости паров воды для гипса и фосфогипса (реакция 1) показано в таблице. На основании полученных данных рассчитаны величины констант равновесия при различных температурах (табл.). Как видим, начало разложения фосфогипса замечается при 313°K, давление паров воды составляет 9,5 мм Hg, в то время, как диссоциация гипса начинается лишь при 333°K.

В дальнейшем при повышении температуры наблюдается быстрый рост давления паров воды у гипса; так, при 343, 353° давление составляет 167 и 261 мм Hg, а у фосфогипса, соответственно, 79,5 и 218,5 мм Hg.

Для подтверждения возможности применения закономерности (3) в случае дегидратации гипса и фосфогипса, используя экспериментально найденные значения $K_p = f(T)$, ΔS и литературные значения стандартных энтропий $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ для природного гипса [5], была подсчитана энтропия (кал/моль, град) газообразной воды [6], равная при 298,16°K 46,4 против 45,15 по данным [5].

Таблица

T°, K	P _{H₂O} , мм Hg		lg K _p	
	гипс	фосфогипс	гипс	фосфо-гипс
313	—	9,5	—	1,47
323	—	22,5	—	2,03
333	55	37,0	2,60	2,35
343	167	79,5	3,24	2,85
353	261	218,5	3,62	3,52
363	460	383,5	4,01	3,88
370	640	638,5	4,22	4,21
383	1120	1102,0	4,59	4,56
393	1600	1520,0	4,83	4,76

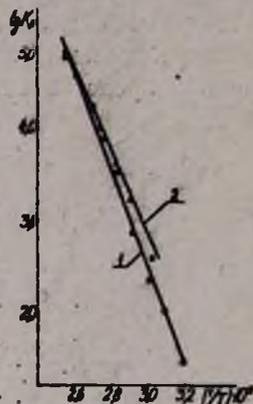


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ от T^{-1} , K°; 1 — фосфогипс; 2 — препаративный гипс.

Полученный результат указывает на возможность применения $K_p \propto P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}$ также для подсчета термодинамических величин при дегидратации фосфогипса.

Тепловой эффект (ΔH) реакции (1) определен графически с использованием уравнения:

$$\lg K_{p_2}/K_{p_1} = \Delta H/2,303 \cdot R (1/T_1 - 1/T_2) \dots \dots \quad (4)$$

Как видно из рисунки 2, экспериментальные данные хорошо укладываются в уравнение (4).

По тангенсу угла наклона прямой (рис. 2) определяется тепловой эффект реакции (1), который для фосфогипса и реактивного гипса, соответственно, составляет 24,6 и 20,7 ккал/моль. По данным [3] ΔH препаративного гипса при 298,16°K равен 20,35 ккал/моль.

Поскольку ΔH определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $K_p - 1/T$, полученная величина является усредненной в интервале 313 + 393°K, что позволяет с незначительной ошибкой принять ΔH не зависящей от температуры. При этом обработка экс-

периментальных данных позволяет вывести зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры:

$$K'_p = 5,57/T + 0,0476 T - 13,281.$$

На основании полученного уравнения вычисляется изменение изобарного потенциала (ΔZ) реакции (1) и энтропии (ΔS) в зависимости от температуры (рис. 3).

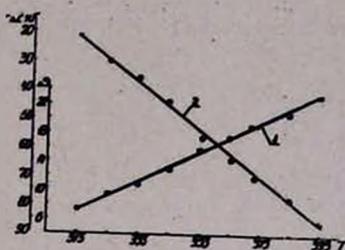


Рис. 3. Зависимость ΔZ (2) и ΔS (1) от T°, K .

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при организации сушки фосфогипса необходимо учесть его более низкую, по сравнению с природным гипсом, температуру диссоциации (40 против 60°), а для дегидратации природного гипса требуется больше тепла (24,6 против 20,7 ккал/моль).

ՅՈՍՅՈՒԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ՉՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

III. ՅՈՍՅՈՒԳԻՊՍԻ ԴԵԶԻԴՐԱՑԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԲԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄԵՄՈՒՔՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հավասարակշռության պայմաններում, ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացիայի հետևանքով առաջացած գոլորշիների ճնշման շափումներով որոշված է հավասարակշռության հաստատունի համեմատական մեծությունը: Օգտագործելով այդ պրօբերները, որոշված է ռեակցիայի շերմային էֆեկտը, ինչպես նաև էնտրոպիայի և իզոբար պոտենցիալի փոփոխությունը՝ կախված պրոցեսի շերմաստիճանից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Л. Т. Багинова, Арм. хим. ж. 22, 355, 953 (1969).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Л. Г. Багинова, Авт. свидет. № 245630, кл. 80 в, 6/01 (1969).
3. Термодинамические свойства гипса, перевод С. С. Печуро, ред. Берег, Москва, 1949.
4. Практикум по физической химии, ред. С. В. Горбачев, «Высшая школа», Москва, 1966, стр. 303.
5. М. Х. Каралетьянц М. Л. Каралетьянц, «Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ», «Химия», Москва, 1968, стр. 61, 109.
6. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, II, ИЛ, Москва 1962, стр. 928.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.474.3

ГЛИЦИДНЫЕ ЭФИРЫ ШЕСТИЧЛЕННЫХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и С. А. МИНАСЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР
им. А. Л. Мянжояна (Ереван)

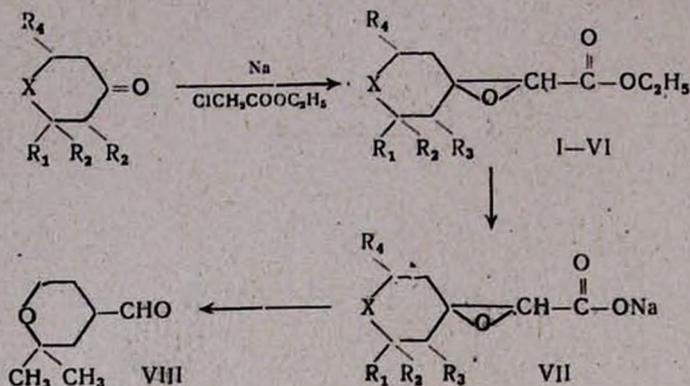
Поступило 30 VI 1971

С целью изыскания новых физиологически активных препаратов реакция Дарзана применена к шестичленным гетероциклическим кетонам с гетероатомами O, S, N.

Интерес к глицидным эфирам связан с возможностью превращения их в альдегиды и кетоны, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные карбонильные соединения. Кроме того, используя окисное кольцо и сложноэфирную группировку, можно синтезировать многофункциональные производные указанных гетероциклических соединений.

Указанные глицидные эфиры получались прикапыванием к натривой суспензии в толуоле толуольного раствора соответствующих количеств хлоруксусного эфира и циклического кетона, при этом температура поддерживалась в пределах 20—25°.

Структура полученных соединений доказана на примере глицидного эфира 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. При гидролизе сложноэфирной группы до натривой соли глицидной кислоты и обработке водным раствором соляной кислоты образуется соответствующий альдегид, константы которого совпадают с константами альдегида, полученного нами другим методом [6].



1. X=O; R₁=R₂=CH₃; R₃=R₄=H
2. X=O; R₁=CH₃; R₂=C₂H₅; R₃=R₄=H
3. X=N-CH₃; R₁=R₂=H; R₃=R₄=CH₃
4. X=N-CH₃; R₁=CH₃; R₂=H; R₃=R₄=CH₃
5. X=S; R₁=R₂=CH₃; R₃=R₄=H
6. X=S; R₁=R₂=H; R₃=R₄=CH₃

Исходные гетероциклические кетоны получены известными способами.

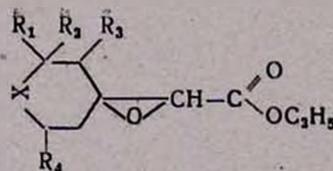
Экспериментальная часть

К суспензии 2,6 г (0,113 г-ат) мелкоизмельченного натрия в 40 мл толуола прикапывают в течение часа смесь 12,25 г (0,1 моля) этилового эфира хлоружоусной кислоты, 12,8 г (0,1 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 10 мл толуола. Реакцию начинают при 22—23° и, охлаждая льдом, поддерживают температуру реакционной смеси около 25° до окончания прикапывания. Содержимое колбы нагревают на водяной бане 4 часа, охлаждают льдом, медленно добавляют 20 мл воды, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира и толуола перегоняют в вакууме (70%).

Константы полученных глицидных эфиров приведены в таблице.

2,2-Диметил-4-формилтетрагидропирон (VIII). К спиртовому раствору этилата натрия, приготовленному из 4,8 г (0,21 г-ат) натрия и 90 мл абсолютного этилового спирта, медленно, при взбалтывании прибавляют 42,8 г (0,2 моля) глицидного эфира 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. Колбу охлаждают до 15° и прибавляют к реакционной смеси 4 мл воды. Смесь оставляют на ночь, после чего образовавшуюся соль отфильтровывают и промывают эфиром. Вес сухой соли составляет 30 г (72%). К 8 г полученной соли добавляют 30 мл бензола, 1 г пирогаллола, 4 г 36%-ной соляной кислоты, 70 мл воды и нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем смесь экстрагируют бензолом, промывают водой и сушат сульфатом магния. После

Таблица



X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %							
										C		H		N		S	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
O	CH ₃	CH ₃	H	H	70,0	101—2/2	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1,4590	1,0875	62,04	61,66	8,15	8,46	—	—	—	—
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	50,2	122—3/3	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	1,4620	1,0682	63,16	63,13	9,20	8,83	—	—	—	—
CH ₃ -N*	H	H	CH ₃	CH ₃	61,6	125—6/4	C ₁₂ H ₂₁ NO ₃	1,4680	1,0279	63,91	63,40	8,94	9,31	6,05	6,16	—	—
CH ₃ -N**	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	45,8	135—7/4	C ₁₃ H ₂₃ NO ₃	1,4715	1,0186	64,75	64,70	10,03	9,60	5,91	5,80	—	—
	CH ₃	CH ₃	H	H	56,5	138—140/5	C ₁₁ H ₁₈ SO ₃	1,4940	1,1250	57,22	57,36	7,80	7,87	—	—	14,12	13,92
	H	H	CH ₃	CH ₃	56,5	121—2/2	C ₁₁ H ₁₈ SO ₃	1,4940	1,1246	57,28	57,36	7,87	7,87	—	—	14,20	13,92

* Гидрохлорид, т. пл. 64—66°. Найдено %: C 54,53; H 8,56; N 5,70; Cl 13,79. C₁₂H₂₃NCIO₃. Вычислено %: C 54,64; H 8,41; N 5,31; Cl 13,44.

Йодметилат, т. пл. 169—170°. Найдено %: C 41,81; H 6,96; N 4,09. C₁₃H₂₄NJO₃. Вычислено %: C 42,28; H 6,55; N 3,79.

** Пикрат, т. пл. 172—174°. Найдено %: C 48,24; H 5,90; N 12,12. C₁₉H₂₉N₄O₁₀. Вычислено %: C 48,51; H 5,57; N 11,91.

Йодметилат, т. пл. 177—179°. Найдено %: C 44,06; H 7,16; N 4,07. C₁₄H₂₆NJO₃. Вычислено %: C 43,87; H 6,84; N 3,65.

удаления бензола перегоняют в вакууме. Выход составляет 1,7 г (31,1%), т. кип. 61—62°/6 мм; n_D^{20} 1,4530, что соответствует литературным данным [6].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.
2. Н. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 647.
3. Н. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610.
4. Н. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 118.
5. Н. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурвич, ЖОХ, 19, 2148 (1949).
6. С. А. Вартанян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Арм.-хим. ж., 24, 182 (1971).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 542.941.73+543.54

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XX. Pt—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

А. А. АЛЧУДЖАН, Г. А. АСАТРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Исследовано влияние серебра на Pt/Al₂O₃ адсорбционные катализаторы, выполненные в тех же пределах изменения степени заполнения поверхности Al₂O₃ платиной, что было сделано в предыдущей работе на SiO₂.

Результаты испытания катализаторов показывают, что по мере увеличения серебра, при постоянном количестве платины, активность катализаторов уменьшается, причем во второй серии катализаторов с большей степенью заполнения поверхности Al₂O₃ платиной, при содержании серебра до 20 ат. %, активность резко снижается.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ
Регистрационный номер—3991—72 Деп.
от 24 января 1971 г.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 9

Поступило 1 X 1970

Կարճ հազարգումներ

Վարդանյան Ս. Հ., Կոռոյան Բ. Հ., Մինասյան Ս. Ա. — О, S, N-պարունակող վեց-անդամանի հետերոցիկլիկ միացությունների դիսոլյուսիոն էքսերները սինթեզ 173

ԳՄՑԻՀԻ-ում գեղանագլած հազվածների անասացիաներ և ակտիւրաններ

Ալյուշան Ա. Հ., Ասատրյան Հ. Ա., Մանտիկյան Մ. Հ. — Հիզրման իւրը ազոտը-ցինն կատալիզատորների ուսումնասիրությունը XX. Pt—Ag կատալիզատոր-ները այլուսկինում օքսիդի վրա 177

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Мантян А. А., Налбандян А. Б. — Исследование реакции зарождения цепей 95

Медкоян Р. Г., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — Влияние аминокислот и аминов на кинетику фотополимеризации винилацетата 102

Алчуджан А. А., Арутюнян В. А., Едигарян Н. Э., Мантикян М. А. — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования, XVII. Влияние водорода на активность Rh/Al₂O₃ при повышенных температурах 107

Неорганическая и аналитическая химия

Геворкян С. В., Асланян Д. Г., Костанян С. Т. — Изучение диаграммы растворимости систем Ga₂O₃—Na₂O—H₂O и Ga₂O₃—K₂O—H₂O при 90° . . . 113

Арстамян Ж. М., Тараян В. М. — Экстракция сурьмы (V) метиловым зеленым 117

Органическая химия

Бабаян А. Т., Мартчросян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Аракелян Э. М., Григорян Д. В., Дивтян Н. М. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXIII. Синтез бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бром-бутенов-2 123

Мкрян Г. М., Рафаэлян Д. Г., Арушанян Л. К., Папазян Н. А. — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. IX. Селективное хлорирование бутин-2-ола-1 и бутин-2-илакиловых эфиров. Получение 1,2,3-трихлорбутена-2 129

Баданян Ш. О., Агабабян Р. Г., Асратян Г. В., Восканян М. Г., Вартамян С. А. — Реакции непредельных соединений. IV. О взаимодействии аминов с винилацетиленовыми соединениями 133

Месропян Э. Г., Егикян М. Г., Дангян М. Т. — Синтез аллил-β-хлортетрагидрофурилмалонового эфира и его химические превращения 137

Аветисян А. А., Меликян Г. С., Дангян М. Т. — Исследование в области ненасыщенных лактонов. X. Некоторые превращения 3-циано-4,5-диалкил-Δ³-бутенолидов 140

Геворкян Э. Ц., Саядян А. Г., Мацоян С. Г. — Изучение полимеризации γ-хлоркритилакрилатов 145

Азарян А. С., Аветян Ш. А., Ароян А. А. — Производные гуанидина. XIV. Применение 3-бром-4-алкоксибензилхлоридов в некоторых синтезах . . 151

Унанян М. П., Геворкян Н. М., Алексанян Р. А., Миджоян А. Л. — Синтез некоторых полиметилениминовалкиловых эфиров 3-метокси-4-бутоксibenзойной кислоты 157

Вартамян С. А., Тосунян А. О., Мадакян В. Н. — Синтез и превращения 1,2,5-триметил-4-аминопиперидин-4-карбоновой кислоты 163

- Багинова Л. Г., Караханян С. С., Григорян Г. О.* — Интенсивная сушка фосфогипса с получением двухводного гипса. III. Определение термодинамических величин при дегидратации фосфогипса 169

Краткие сообщения

- Вартанян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А.* — Глицидные эфиры шестичленных гетероциклических соединений с гетероатомами O, S, N 173

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

- Алчуджан А. А., Асатрян Г. А., Маяткян М. А.* — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XX. Pt—Ag катализаторы на окиси алюминия 177

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Gharibian T. A., Grigorian R. R., Mantashlan A. H., Nalbandian A. B.* — Studies on the Chain Initiation Reaction 95
- Melkonian R. G., Bellerian N. M., Chälilikian H. H.* — The Effect of Aminoalcohols and Amines on the Kinetics of Photopolymerization of Vinyl Acetate 102
- Alchujtan A. H., Harutyunian V. H., Edigarian N. Z., Mantkian M. H.* — The Effect of Hydrogen on the Activity of Rh/Al₂O₃ Catalyst at High Temperatures 107

Inorganic and Analytical Chemistry

- Gevorgian S. V., Aslantan D. G., Kostanian S. T.* — Solubility Diagrams of Ga₂O₃—Na₂O—H₂O and Ge₂O₃—K₂O—H₂O Systems at 90° 113
- Arstamian G. M., Tarayan V. M.* — Methyl Green Extraction of Stibium(V) 117

Organic Chemistry

- Babayan A. T., Martirosian G. T., Gyulnazarian A. Kh., Arakelian E. M., Grigorian J. V., Davitan N. M.* — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXXIII. Synthesis of Trialkyl-(4-bromobutene-2-yl)ammonium Bromides 123
- Mkrian G. M., Raphaelian D. G., Arushanian L. K., Papuzian N. H.* — Studies on Acetylene Compounds. IX. Selective Chlorination of Butene-2-ol-1 and Butene-2-ylalkyl Ethers. Synthesis of 1,2,3-Trichlorobutene-2 129
- Badanian Sh. H., Aghababian R. G., Hasratian G. V., Voskanian M. G., Vartanian C. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. IV. Interaction of Amines with Vinylacetylenic Compounds 133
- Mesrobian E. G., Yeghikyan M. G., Danghian M. T.* — Synthesis of Allyl-β-chlorotetrahydrofurfurylmalonate Ester and Its Transformations 137
- Avetisyan A. A., Melkian G. S., Danghian M. T.* — Studies on Unsaturated Lactones. X. Transformations of 3-Cyano-4,5 dialkyl-Δ²-butenolides 140
- Gevorgian E. Ts., Sayadlian H. G., Matsoyan S. G.* — Polymerization of γ-Chlorocrotyl Acrylates 145
- Azarlan H. S., Avellan Sh. H., Haroyan H. A.* — Guanidine Derivatives. XIV. The Use of 3-Bromo-4-alkoxybenzylchlorides in some Syntheses 151

- Hunanian M. P., Gevorkian N. M., Alexanian R. A., Mnjoyan A. L.* — Synthesis of some Polymethyleneiminoalkyl 3-Methoxy-4-butoxybenzoates . . . 157
- Vartanian S. H., Tossunian H. H., Madakian V. N.* — Synthesis and Transformations of 1,2,3-Trimethyl-4-aminopiperidine-4-carboxylic Acid 163

Chemical Technology

- Bagnova L. G., Karakhantian S. S., Grigorjan G. H.* — Production of Gypsum Dihydrate by Intensive Drying of Phosphogypsum. III. Determination of Thermodynamic Parameters of Phosphogypsum Dehydration 169

Short Communications

- Vartanian S. H., Kuroyan R. H., Minassian S. A.* — Glycidic Esthers of Six-Membered Heterocyclic Compounds Containing O, S, N Heteroatoms . . 173

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

- Alchujtan A. H., Assatryan H. A., Mantikian M. H.* — Studies on Mixed Adsorption Hydrogenation Catalysts. XX. Pt—Ag Catalysts on Al_2O_3 177