

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 Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Ն. Գ. Բաբայան, Գ. Ն. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղեռոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Յ. Մ. Հակոբյան, Ն. Ա. Հարոյան, Ա. Ն. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Ն. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

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. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь).

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+541.124+547.26+542.943+547.212

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРТОВ
 В РЕАКЦИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО
 ПАРАМИ РТУТИ ОКИСЛЕНИЯ
 ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. А. БЕЙБУТЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 23 XI 1971

Изучены кинетические закономерности накопления промежуточных продуктов в реакции фотосенсибилизированного параами ртути окисления метана и этана при 150 и 250° и разных интенсивностях света. Показано, что скорости накопления всех продуктов зависят от интенсивности света в первой степени. Изучены зависимости скоростей накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов. Образование промежуточных продуктов реакции объяснено взаимодействием перекисных радикалов между собой и с алкоксильными радикалами.

Рис. 4, библиографических ссылок 18.

Недавно было сообщено [1], что при фотохимическом, сенсibiliзирoванном параами ртути окислении этана наряду с известными промежуточными продуктами в соизмеримых с ними количествах образуется этиловый спирт.

Несколько раньше в реакции фотохимического окисления метана был обнаружен метиловый спирт [2]. Образование этих продуктов трудно объяснить на основе цепной схемы низкотемпературного окисления парафиновых углеводородов [3,4] Поэтому была сделана попытка [5] связать образование спиртов с реакциями возбужденных частиц. Недавно [6] изучение кинетики накопления перекисных радикалов позволило заключить, что при фотохимическом окислении углеводородов образование промежуточных продуктов, в том числе и спиртов, в определенных условиях может быть связано с квадратичными реакциями перекисных и возникающих в результате этого алкоксильных радикалов.

В связи с этим предпринято подробное изучение кинетических закономерностей накопления их в ходе фотохимического, сенсibiliзирoванногo параами ртути окисления метана и этана в широком интервале температур при различных интенсивностях света и составах реагирующей смеси. Для сопоставления параллельно изучалась также кинетика накопления и других продуктов реакции.

Как и в работе [1], опыты проводились на вакуумной струевой установке с кварцевым реактором, состоящим из коаксиально соединен-

ных трубок с внутренним и внешним диаметрами 40 и 55 мм, соответственно (расстояние между стенками реактора 7,5 мм). Объем реактора составлял 40 см³. Источником света была ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М, помещенная внутри реактора [7]. Спирты и ацетальдегид определялись хроматографически с использованием полиэтиленгликоля (мол. вес 400) в качестве адсорбента; формальдегид определялся фотокolorиметрически, перекиси—йодометрически.

Опыты показали, что в интервале температур от комнатной до 400° образуются одни и те же продукты.

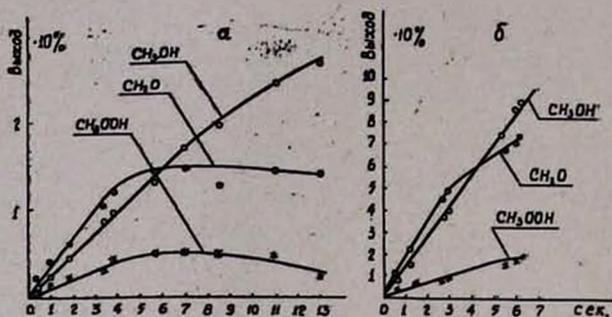


Рис. 1. Кинетика накопления промежуточных продуктов при окислении метана: а) 250°; б) 150° ($\text{CH}_4 : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 45 : 4 : 1$, $J = J_0$).

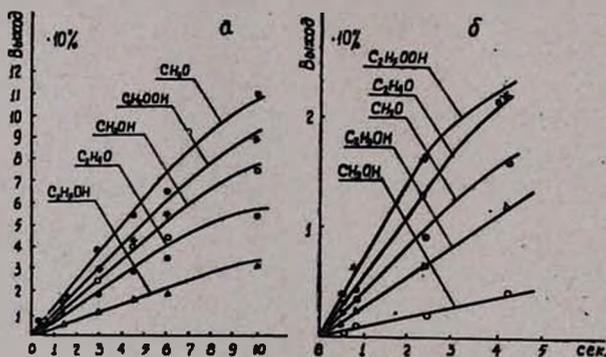


Рис. 2. Кинетика накопления промежуточных продуктов при окислении этана: а) 250°; б) 150° ($\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 = 45 : 5$). $J = 0,33J_0$.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые накопления промежуточных продуктов окисления метана и этана при 150 и 250°. Общее давление реагирующей смеси в реакторе составляло 50 тор ($\text{CH}_4 : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 45 : 4 : 1$, $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{O}_2 = 45 : 5$). В случае окисления этана данные получены при интенсивности света, равной 0,33 интенсивности лампы ПРК-2М. Изменение интенсивности света производилось с помощью заранее отградуированных металлических сеток.

Опыты показали, что увеличение интенсивности света и повышение температуры заметно сокращают интервал времени, в течение которого скорость накопления продуктов реакции остается постоянной. В связи с этим отдельно проверялась эффективность воздействия света на промежуточные продукты, хотя и было известно, что альдепиды и спирты хорошо распадаются фотохимически [8]. Оказалось, что при пропускании через реактор спиртов, альдегидов и перекисей в количествах, примерно равных количествам образующихся в ходе реакции, наблюдается интенсивный распад их под действием ультрафиолетового света в присутствии паров ртути.

Изучалась зависимость выхода продуктов реакции от интенсивности света при 150 и 250° в области прямолинейных участков кинетических кривых (фотохимическим и термическим распадами их можно пренебречь). Опыты показали, что выход всех продуктов при этих температурах пропорционален интенсивности света в первой степени.

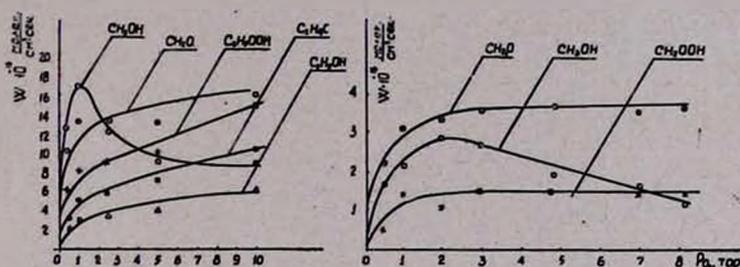


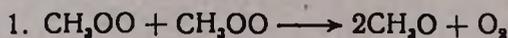
Рис. 3. Зависимость скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации кислорода при 250°, $P_{RH} = 40 \text{ тор}$. $t_k = 2 \text{ сек}$; а) этан $J = 0,33J_0$; б) метан $J = J_0$.

Зависимость скорости накопления промежуточных продуктов от концентрации реагентов при температурах выше комнатной ранее не изучалась. Только в реакции окисления метана были изучены [9] влияние содержания реагентов на выход метилового спирта и зависимость скорости реакции от концентрации кислорода. Опыты проводились при постоянном давлении в реакторе в 50 тор. Парциальное давление углеводорода составляло 40 тор, содержание кислорода изменялось заменой части его на азот. Полученные результаты при полной интенсивности света в случае окисления метана и при уменьшении ее в 3 раза в случае этана приводятся на рис. 3. Опыты показали, что эти закономерности наблюдаются при всех интенсивностях. Из данных, приведенных на рис. 3, отчетливо видно, что при 250° с повышением концентрации кислорода скорости накопления всех продуктов реакции, как при окислении этана, так и метана (кроме метилового спирта), растут, стремясь к некоторому предельному значению. Скорость же накопления метилового спирта проходит через максимум и заметно падает. Изучение зависимости скоростей накопления продуктов реакции от концентрации этана проводилось при 250°, постоянном содержании кислорода в 5 тор и общем давлении в реак-

торе 50 тор. Интенсивность света составляла 0,33 J₀. Увеличение содержания углеводорода в начале приводит к возрастанию скорости накопления всех продуктов. При составе C₂H₆ : N₂ : O₂ = 10 : 35 : 5 скорости достигают максимального значения. Дальнейшее повышение концентрации углеводорода приводит к уменьшению скорости накопления продуктов, которая, падая, стремится к постоянному значению. Результаты опытов приводятся на рис. 4. Они показывают, что соотношение скоростей накопления продуктов зависит от состава реагирующей смеси.

Обсуждение результатов

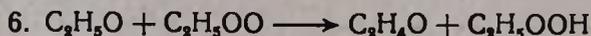
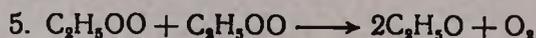
Как было показано [6], образование продуктов в ходе фотохимического окисления метана и этана, по крайней мере при низких давлениях углеводорода, может происходить в результате взаимодействия перекисных радикалов и образовавшихся в результате этого алкоксильных радикалов. Исходя из этого и учитывая, что в условиях нашего эксперимента давление не превышало 50 тор, образование продуктов в реакции окисления метана можно связать со следующими элементарными актами:



С повышением температуры и давления будет заметно увеличиваться вклад и другой реакции



которая может быть ответственна за развитие цепи. Аналогичным образом при окислении этана могут протекать реакции:



Нетрудно убедиться, что наблюдаемая на опыте зависимость скорости накопления продуктов реакции от интенсивности света в первой степени может выполняться не только в случае образования этих продуктов по цепной схеме, но и по приведенным здесь реакциям, хотя и концентрации радикалов в данном случае зависят от интенсивности света в степени 1/2. Однако образование метилового спирта и формальдегида в случае окисления этана [10], по-видимому, может быть связано либо с реакцией изомеризации и распада перекисных радикалов



далее

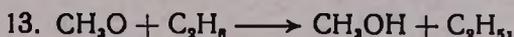
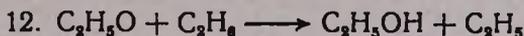


либо с реакцией распада этоксильного радикала

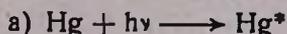


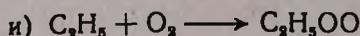
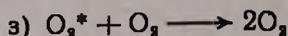
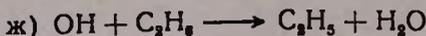
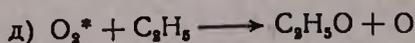
вслед за которой могут протекать реакции 1, 2 и 9—11, так как метильные радикалы быстро превратятся в соответствующие перекисные. Энергия активации реакции 12 составляет не более 20 ккал/моль [11], в то время как энергия активации реакции 8, по-видимому, значительно превышает эту величину. Что касается концентрации этоксильных радикалов, то, судя по количеству этилового спирта в продуктах реакции, а также по спектрам замороженных радикалов из зоны реакции [6], она немалого отличается от концентрации перекисных радикалов. Таким образом, реакция 12 по крайней мере не будет уступать реакции 8. Исходя из того, что формальдепид и метиловый спирт в продуктах реакции обнаруживаются уже при комнатной температуре, можно предположить, что в этих условиях реакции 8 и 12 протекают либо гетерогенно, либо с участием возбужденных частиц.

С повышением температуры при окислении этана наряду с реакциями 6—11 будут протекать реакции:



обеспечивая развитие цепи. Влияние концентрации реагентов на выход продуктов (рис. 3 и 4) можно также объяснить с помощью приведенных реакций при допущении, что в актах инициирования участвуют возбужденные молекулы. Интересно, что с повышением концентрации углеводорода скорости накопления спиртов, а также остальных продуктов в реакции окисления этана проходят через максимум (рис. 4). Этот факт можно объяснить, если допустить, что окисление этана и, в частности, стадия генерации алкильных радикалов происходит с участием возбужденных молекул кислорода. Образование возбужденных молекул в результате взаимодействия парафиновых углеводородов с возбужденными атомами ртути считается маловероятным [8]. Исходя из этого, запишем следующие элементарные акты возникновения активных центров, приводящих в конечном счете к образованию перекисных радикалов:





Согласно данной схеме, в результате реакции д) должно происходить размножение активных центров. Однако это размножение ограничено из-за скорости из-за небольшой концентрации возбужденного кислорода и достаточно высокой скорости стадии и), по которой алкильные радикалы

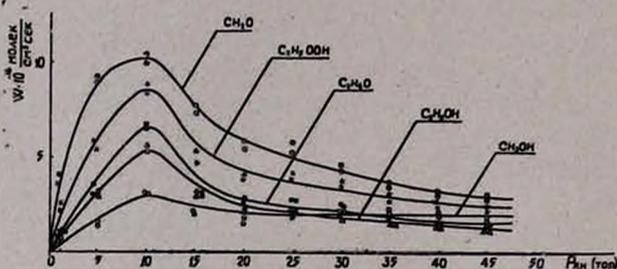


Рис. 4. Зависимость скорости накопления продуктов от концентрации этана при 250° ; $P_{O_2} = 5$ тор; $t_k = 1,2$ сек; $J = 0,33 J_0$.

превращаются в пероксидные. Вследствие этого реакцию д) совместно с реакциями е) и ж) можно рассматривать как источники дополнительной генерации алкильных радикалов (наряду с реакцией б). Если считать, что стадия б) протекает с большей константой скорости, чем г), (в частности, тушение возбужденного кислорода в состоянии $^1\Delta_g$ бензолом, H_2O , N_2 и O_2 протекает с константой скорости $\sim 5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [12,13]), то увеличение концентрации углеводорода в начале будет способствовать возрастанию концентрации активных центров, а следовательно, и скорости накопления продуктов. Далее, начиная с некоторой концентрации углеводорода, скорости реакций б) и в) достигнут максимального значения, в то время как тушение возбужденного кислорода по стадии г) будет возрастать, что приведет к появлению максимума, а затем и к уменьшению концентрации активных центров. При достаточно больших содержаниях углеводорода, когда концентрация возбужденного кислорода будет стремиться к нулю, генерация радикалов в основном будет происходить по стадии б). Изменение температуры и содержания кислорода может изменить концентрацию углеводорода, при которой наблюдается максимум, а также сохранить постоянную скорость накопления продуктов в определенном интервале концентрации углеводорода. По-видимому, по этой причине в реакции окисления пропана [7,14] и этана [15] при комнатной температуре с увеличением концентрации углеводорода наблюдалось повышение выхода гидроперекиси с достижением

некоторого предельного значения. Отметим, что при фотохимическом окислении бензола при низких температурах [16] наблюдается такая же зависимость, а при высоких температурах ($T=300^\circ$) [17] зависимость, аналогичная полученной в данной работе.

Решение кинетических уравнений для рассматриваемой схемы генерации активных центров приводит к следующему выражению для концентрации C_2H_5 -радикалов:

$$(C_2H_5) = \frac{A(C_2H_5)^2 + B(C_2H_5)}{C(C_2H_5)^3 + D(C_2H_5) + E}$$

$$\text{где} \begin{cases} A = K_4 K_6 J_4 K_7 (\text{Hg}) \\ B = K_4 J_4 K_6 K_3 (\text{O}_2) (\text{Hg}) \\ C = K_6 K_7 K_4 (\text{O}_2) \\ D = K_4 (\text{O}_2) [K_6 K_7 + K_6 K_3] \\ E = K_6 K_3 K_4 (\text{O}_2)^2 - K_4 J_4 K_6 K_4 (\text{Hg}) \end{cases}$$

Легко убедиться, что эта функция проходит через максимум при изменении $[C_2H_5]$ (с учетом вышесказанного) и описывает наши экспериментальные данные.

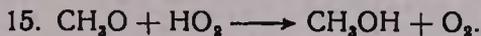
Для объяснения данных по зависимости накопления продуктов с увеличением концентрации кислорода можно предположить, что атомы водорода, образующиеся в стадии б), реагируя по реакции



переходят в радикалы HO_2 . В результате этого с увеличением содержания кислорода концентрация HO_2 -радикалов будет возрастать до некоторого предельного значения. Общее увеличение концентрации радикалов, очевидно, соответственно приведет к возрастанию выхода продуктов. Именно такая зависимость наблюдается на опыте (рис. 3). Однако выход метилового спирта в реакции окисления метана и этана после достижения максимума с дальнейшим увеличением концентрации кислорода падает. Возможно, что это обстоятельство связано с вероятной реакцией:



Можно предположить, что эти же радикалы реагируют иначе:



Расчеты показывают, что энергетически реакция 14 выгоднее 15. Действительно, исходя из данных теплот образования [8,18], тепловой эффект реакции 14 составляет 64,6 а 15 — 48,1 ккал/моль. В аналогичные реакции могут вступать и радикалы C_2H_5O . Однако, судя по выходу продуктов в условиях нашего эксперимента, концентрации этих радикалов должны быть заметно ниже концентрации радикалов CH_3O .

Для окончательного установления истинного пути образования спиртов в ходе фотохимического окисления парафиновых углеводородов ценными могут быть сведения по температурной зависимости их выхода и стационарной концентрации радикалов.

ՊԱՐԱՖԻՆԱՑԻՆ ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՆԻԿԻ ԳՈՂՈՐՇԻՆԵՐՈՎ
ՖՈՏՈՉԳՄԱՏՈՒՆԱՑՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ
ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ

Մ. Հ. ԲԵՅՐՈՒԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹՄԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են սնդիկի գոլորշիներով ֆոտոզգայունացված մեթանի և էթանի օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող միջանկյալ արգասիքների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները 150 և 250° ջերմաստիճանում: Ցույց է տրված, որ բոլոր միջանկյալ արգասիքների կուտակման արագություններն առաջին աստիճանի կախում ունեն ճառագայթող լույսի ինտենսիվությունից:

Ուսումնասիրված է միջանկյալ արգասիքների կուտակման արագությունների կախումը ռեազենտների կոնցենտրացիայից:

Ռեակցիայի միջանկյալ արգասիքների առաջացումը բացատրված է պերօքսիդային ռադիկալների՝ միմյանց և ալկօքսիլային ռադիկալների հետ փոխազդման ռեակցիայի մեջ մտնելու միջոցով:

THE KINETICS AND MECHANISM OF ALCOHOL FORMATION
IN REACTIONS OF OXIDATION OF PARAFFIN HYDROCARBONS
BY PHOTOCHEMICALLY SENSIBILIZED MERCURY VAPORS

M. H. BEYBOUTIAN, A. H. MANTASHIAN and A. B. NALBANDIAN

Regularities of accumulation of intermediate products during the oxidation of methane and ethane by photochemically sensibilized mercury vapors has been studied at 150 and 250° as a function of light intensity. It has been shown that the accumulation of the intermediates is proportional to the intensity of light. The formation of intermediates is explained by the peroxide free radical interaction between themselves and with the alkoxy radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Бейбутян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 763 (1970).
2. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966)
3. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 85, 589, 1033 (1952); 89, 125 (1953).

4. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1957.
5. *А. А. Манташян*, Сб. тр. II Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Ереван—Черногалавка, Изд. АН СССР, АН Арм. ССР, 1969, стр. 172.
6. *А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 202, № 1, 120 (1972).
7. *Н. В. Фок*, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1951.
8. *Дж. Калверт, Дж. Питс*, Фотохимия, Изд. «Мир», М., 1968.
9. *М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 20, 962 (1967).
10. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 527 (1961).
11. *P. Gray*, Fifth Symposium on Combustion New York, 1955, p. 535.
12. *F. D. Findlay, D. R. Snelling*, J. Chem. Phys., 55, 2, 545 (1971).
13. *F. D. Findlay, C. J. Fortin, D. R. Snelling*, Chem. Phys. Letters, 3, 204 (1969).
14. *Н. В. Фок, А. Б. Налбандян*, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР М., 1955.
15. *А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 522 (1961).
16. *Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 20, 956 (1967).
17. *Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 22, 379 (1969).
18. *М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц*, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, Изд. «Химия», М., 1968.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+543.353

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°

М. Г. МАНВЕЛЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. А. САЯМЯН и А. Г. АГАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 XII 1971

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°. Установлено, что в системе кристаллизуются твердые фазы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Составы твердых фаз подтверждены термографическим и кристаллооптическим исследованием.

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

За последнее десятилетие фосфорсодержащие соединения нашли разнообразное применение в промышленности, в частности, в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) в моющих композициях. Имеется целый ряд зарубежных и отечественных патентных данных об их применении для приготовления синтетических моющих средств [1, 2, 3].

Исследования в области применения водорастворимых фосфорсодержащих ПАВ в синтетических моющих средствах (СМС) ограничены.

Поскольку, согласно литературным данным, многокомпонентные моющие средства содержат значительный процент силикатов щелочных металлов, представляет интерес исследование систем, содержащих моющие композиции, с целью выявления комплексного сырья.

В настоящей статье приводятся результаты исследования взаимодействия Na_2SiO_3 и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в водном растворе с целью выяснения состава образующихся соединений.

Известны две безводные кристаллические формы триполифосфата натрия—высокотемпературная-I и низкотемпературная-II. Кроме того, существует кристаллический гексагидрат $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4,5,6], причем растворимость безводного триполифосфата выше, чем гексагидрата.

В качестве исходных продуктов были использованы гидрометасиликат натрия и безводный триполифосфат натрия марки «ч.д.а.» в виде насыщенных растворов и установлены ячейки, исходя из различных их соотношений.

Система исследовалась методом установления равновесия в термостате при 25°. Равновесие, контролируемое составом жидкой фазы, устанавливалось в течение суток, после чего осадок отделялся от фильтрата. Осадок и фильтрат подвергались анализу: на SiO_2 —осаждением соляной кислотой в виде H_2SiO_3 с последующим прокаливанием при 1000°, на

P_2O_5 —в виде $Mg_2P_2O_7$ осаждением магниезальным методом и на Na^+ —пламенно-фотометрическим методом. Осадки так же подвергались кристаллооптическому и термографическому исследованиям. Состав осадков устанавливался методом остатков Шрейнемакерса. На основании полученных данных построена диаграмма растворимости.

Изотерма 25°. Как видно из рис. 1 и таблицы, диаграмма проста по своему виду и состоит из двух полей кристаллизации: поля девятиводного метасиликата натрия, ограниченного содержанием Na_2SiO_3 —17,46—25,17, $Na_5P_3O_{10}$ —1,04—6,33 вес. % в жидкой фазе, и поля гексатидрата триполифосфата натрия, ограниченного содержанием Na_2SiO_3 —26,17—0,325, $Na_5P_3O_{10}$ —6,33—17,64 вес. %. Эвтонической точки совместной кристаллизации отвечает состав: Na_2SiO_3 —25,17; $Na_5P_3O_{10}$ —6,33 вес. % в жидкой фазе.

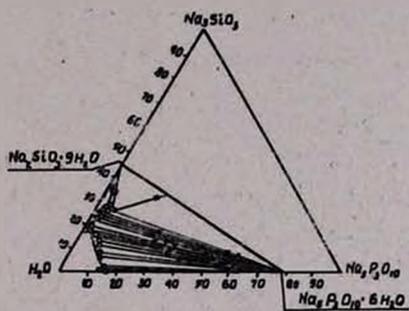


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na_2SiO_3 — $Na_5P_3O_{10}$ — H_2O при 25°.

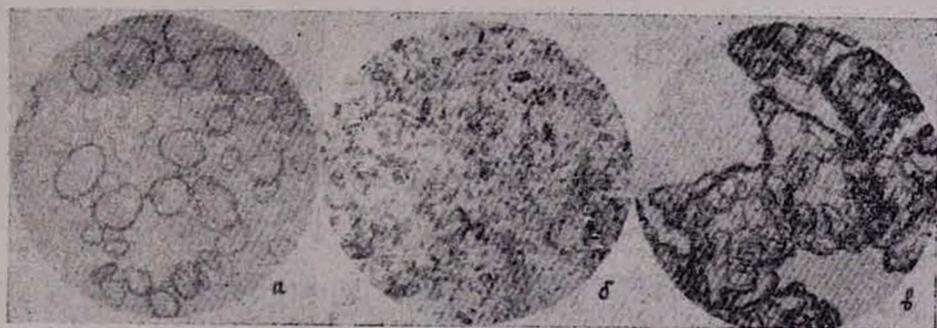


Рис. 2. Микрофотограммы осадков: а — из области $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$; б — из области $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$; в — эвтоническая точка.

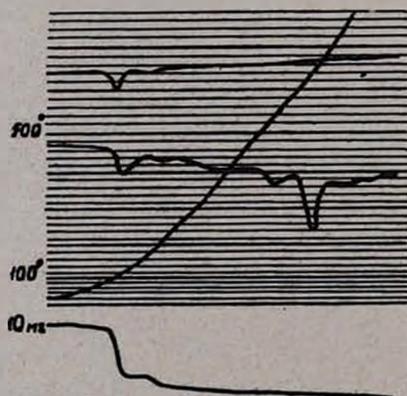
Предполагаемые возможные твердые фазы типа твердых растворов или двойных солей, которые могли явиться комплексным сырьем моющих композиций, не осаждаются. С целью подтверждения составов твердых фаз были сняты дериватограммы и микрофотограммы осадков, отвечающих областям $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Так, сняты микрофотограммы осадков 2, 5 и 118 (рис. 2). Точка 5 отвечает эвтонической точке

совместной кристаллизации и на микрофотограмме явственно наблюдаются кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица

Данные системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

Состав фильтрата, вес. %					Состав осадка, вес. %					Твердая фаза, г	
Na_2O	SiO_2	P_2O_5	Na_2SiO_3	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Na_2O	SiO_2	P_2O_5	Na_2SiO_3	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$		
7,60	0,16	10,20	0,325	17,64	26,25	0,23	33,80	0,467	58,50	41,03	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9,30	8,60	0,60	17,46	1,04	18,45	17,48	0,60	36,48	1,04	63,48	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
15,58	13,50	2,30	27,45	3,98	18,74	17,20	1,30	34,92	2,41	62,64	.
16,09	12,95	2,40	26,40	4,15	18,23	16,60	1,55	33,70	2,68	63,62	.
13,38	12,40	3,66	26,17	6,33	17,65	16,58	10,54	31,63	18,23	50,14	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11,66	11,37	2,70	25,08	4,67	20,27	4,06	31,90	8,37	55,78	35,85	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12,76	12,16	1,90	24,68	3,28	21,60	8,50	17,70	17,26	30,62	52,13	.
13,55	11,80	1,90	23,95	3,29	20,56	7,97	16,60	16,18	28,72	55,10	.
11,68	10,90	0,66	22,10	1,14	20,18	6,91	17,90	14,02	30,97	55,01	.
12,15	10,98	1,35	22,30	1,99	19,45	5,90	18,20	12,98	31,52	55,50	.
10,50	9,50	1,00	19,28	1,72	19,78	5,89	18,80	11,96	32,51	55,53	.
10,65	9,55	1,10	19,34	1,94	20,25	4,70	21,10	9,54	36,51	53,92	.
9,86	8,86	1,00	17,99	1,73	17,82	6,07	15,81	12,32	27,37	60,31	.
9,86	7,42	3,00	15,06	5,21	19,71	4,70	20,40	9,54	35,27	54,19	.
9,86	6,60	4,20	13,40	7,26	19,30	4,30	20,40	8,73	35,27	56,00	.
9,30	5,67	4,74	11,51	8,20	27,13	1,30	35,53	2,68	61,05	36,27	.
8,37	3,80	6,12	7,70	10,59	21,46	2,20	26,30	4,46	45,50	51,04	.
8,10	3,50	6,20	6,10	10,70	19,98	2,30	24,10	4,67	41,71	53,62	.
6,93	0,60	8,65	1,22	14,96	12,15	0,47	16,00	0,95	27,67	71,38	.
6,35	0,30	8,30	0,61	1,43	13,70	0,33	18,40	0,67	31,82	67,51	.



Дериватограмма $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 № образца 1,7894 г

Рис. 3. Дериватограмма $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Из дериватограммы $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) следует, что потеря кристаллизационной воды характеризуется на ДТА двумя эндотермами с максимумами при $100\text{--}120^\circ$ и $200\text{--}220^\circ$. Эндозффект при $500\text{--}520^\circ$ связан, по-видимому, с перегруппировкой кристаллической решетки после удаления воды. Сухая соль плавится при 622° , что также проявляется на кривой ДТА ярко выраженным эндозффектом. На кривой потери веса при этих же температурах наблюдаются эффекты. Так, потеря веса от навески в 1,7894 г составляет 0,042 г. Из этого количества основная часть (0,034 г) связана с удалением воды, причем 5 молекул удаляются уже при $100\text{--}120^\circ$, оставшаяся молекула—при $200\text{--}220^\circ$. Потеря веса при $622\text{--}900^\circ$ в количестве 0,004 г, по-видимому, обусловлена частичным разложением соли после плавления (622°).

25°-ուր $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ
 ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼԻԱՆ, Վ. Գ. ԳԱԼՍՏԻԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄԻԱՆ և Ա. Գ. ԱԳԱԿԿԻԱՆԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է 25° -ում $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ համակարգում լուծելիությունը:

Հաստատված է, որ համակարգում կան հետևյալ բյուրեղացման դաշտերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Պինդ ֆազերի բաղադրությունները հաստատված են թերմոգրաֆիական և բյուրեղօպտիկական հետազոտություններով:

STUDIES OF THE SOLUBILITIES IN THE SYSTEM
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ AT 25°

M. G. MANVELIAN, V. G. GALSTIAN, E. A. SAYAMIAN and
 A. G. AGAKHANIAN

The solubility in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ has been studied at 25° by thermographical and crystalloptical methods. It has been shown that crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ occurs.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 1050881.
2. С. А. 55 стр. 522 (1961).
3. Ф. Н. Невалин, В. Г. Барыльник, Т. Г. Пилисева, А. Н. Семенова, Изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, № 7, 79, 1967.
4. Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, М., 1962.
5. E. P. Partridge, V. Hlcks, Q. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 63, 454 (1941).
6. G. W. Morey, E. Ingerson, Am. J. Sci., 242, 1 (1944),

О ВЫБОРЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ СМЕСЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Х. С. БАБАЯН и Г. М. ВАРШАЛ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (Москва)

Поступило 14 III 1972

Изучена возможность применения систем с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (ДЭГФК) в анализе смесей редкоземельных элементов (РЗЭ) методом хроматографии на бумаге.

Показано, что ДЭГФК как экстрагент, хотя и обеспечивает высокий фактор разделения соседних РЗЭ, но мало пригоден при разделении смесей РЗЭ на бумаге в аналитических целях. Ввиду маскирующего действия ДЭГФК в реакциях РЗЭ с реагентами группы арсенано невозможна локализация зон элементов на хроматограммах и последующее количественное определение фотометрическими и комплексометрическими методами.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 22.

При разделении микрограммовых количеств смесей редкоземельных элементов (РЗЭ) методом распределительной хроматографии на бумаге в аналитических целях эффективными оказались нитратно-роданидные [1—3] и нитратно-трихлорацетатные системы [3,4]. Однако фактор разделения соседних РЗЭ (S от 1,1 до 1,81) в этих системах ниже, чем фактор разделения, полученный в экстракционных и хроматографических системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (ДЭГФК) ($S \approx 2,5$) [5—8].

Известно, что ДЭГФК хорошо удерживается на самых различных гидрофобных и гидрофильных носителях, в том числе на силикагеле [9—11] и целлюлозных сорбентах [8; 12—14]. Именно эти сорбенты нашли самое широкое применение при разделении смесей РЗЭ в листовых вариантах хроматографических систем с ДЭГФК: хроматографии на бумаге [8; 13—14] и в тонком слое силикагеля [15—17].

Следует отметить, что при выборе систем, пригодных для аналитических целей, наряду с высокой эффективностью разделения в хроматографической системе, необходимо учитывать такие факторы, как возможность локализации зон элементов на хроматограммах и последующего количественного определения РЗЭ в зонах «in situ», а также спектрофотометрическим или микрообъемным методом после элюирования.

Эти вопросы для систем с ДЭГФК в литературе практически не обсуждаются, поскольку имеющиеся литературные данные по листовым вариантам (хроматография на бумаге и в тонком слое) относятся лишь к разделению смесей радиоактивных РЗЭ.

Целью настоящей работы было исследование возможности применения листовых вариантов систем с ДЭГФК к количественному анализу смесей РЗЭ.

Реагенты. Растворы хлоридов лантана, неодима, гадолиния, иттрия, эрбия и иттербия в 0,1 М НСl с титром 1 и 10 мг/мл (в расчете на окиси); растворы ДЭГФК в циклогексане с концентрацией 0,033—0,178 М, соляной кислоты—0,05—4 М; циклогексан, «х.ч.»; 0,1%-ный этанольно-водный раствор арсеназо 1 в 35%-ном водном растворе уротропина [2,3]; концентрированная азотная и серная кислоты; 0,1 н раствор гидроокиси натрия. Бумага для хроматографии марки «С».

Аппаратура. Цилиндрическая стеклянная камера для хроматографии диаметром 19—26 см и высотой 55 см; градуированные капилляры на 0,001—0,01 мл и микропипетки на 0,1—2 мл; пульверизатор; оптический фотометр СФД-2.

Методика. Подготовка бумаги для хроматографического процесса

Бумагу марки «С», разрезанную на полоски длиной 65 см и шириной 5 см, дважды обрабатывали 2%-ным раствором НСl, затем дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Растворы ДЭГФК для обработки бумаги готовили следующим образом: соответствующее количество ДЭГФК растворяли в циклогексане и встряхивали в делительной воронке с 2-кратным объемом 1 М НСl в течение 10 мин. После расслоения органическую фазу фильтровали через вату [8]. Полоски воздушно-сухой бумаги обрабатывали 6-кратным погружением в растворы ДЭГФК в циклогексане с концентрацией 0,033; 0,061; 0,088; 0,099; 0,119; 0,148 и 0,178 М и сушили на воздухе.

Для определения количества ДЭГФК, сорбированного бумагой, по длине полоски вырезывали 3 участка бумаги с площадью 5×6 см, помещали в стакан емкостью 50 мл, приливали 5—10 мл дистиллированной воды и титровали 0,1 н раствором NaOH с индикатором—фенолфталеином на установке для микрообъемного титрования, включающей пипетку на 1 мл, микроманипулятор и магнитную мешалку.

Хроматографический процесс и получение имитаций хроматограмм. На полоски бумаги размером 5×65 см, обработанные растворами ДЭГФК в циклогексане, в точку на линии старта (6 см от края полосы) наносили 3 мкл раствора хлоридов РЗЭ, содержащего La, Nd, Gd, Y, Er и Yb по 5 мкг каждого из элементов. Хроматографирование проводили в камерах завода по способу восходяще-нисходящей хроматографии с высотой восходящей точки $h_b = 24$ см и экспозицией 17—18 часов, т. е. в условиях, технически близких к условиям получения хроматограмм РЗЭ в нитратно-роданидных системах [2—4]. В качестве подвижной фазы использовали 1—4 М растворы НСl, обеспечивающие высокие факторы разделения соседних РЗЭ [8].

Полученные хроматограммы после высушивания на воздухе опрыскивали 0,1%-ным этанольно-водным раствором арсеназо I в 35%-ном водном растворе уротропина.

Для выяснения возможности локализации зон РЗЭ на хроматограммах в системах с ДЭЭГФК с помощью реагентов группы арсеназо готовили имитации хроматограмм. На полоски бумаги, обработанной растворами ДЭЭГФК, по вышеописанной методике в отдельные точки наносили по 3 мкл растворов хлоридов индивидуальных РЗЭ, содержащих 30 мкг каждого из элементов и 110 мкл смеси растворов хлоридов РЗЭ, содержащей 1 мг РЗЭ (в расчете на окиси). Карандашом очерчивали контуры начальных зон и после высушивания на воздухе проявляли раствором арсеназо I. Площади зон на имитациях измеряли с помощью планиметра.

Имитации использовали также для разработки условий количественного определения в системах с ДЭЭГФК индивидуальных РЗЭ в зонах спектрофотометрическим (с арсеназо I) и микрообъемно-комплексометрическими методами. Вырезанные с бумаги зоны помещали в 50 мл стакан или небольшой фарфоровый тигелек и сжигали целлюлозную основу мокрым или сухим способом. Конечным этапом сжигания в обоих случаях была обработка концентрированными HNO_3 и H_2O_2 с последующим двукратным выпариванием с концентрированной HNO_3 до влажных солей. Влажный остаток растворяли в 2—5 мл дистиллированной воды и в полученном растворе определяли содержание РЗЭ по методикам, рекомендованным в работах [1—3].

Результаты и их обсуждение

Обычно в листовых вариантах хроматографических систем с ДЭЭГФК локализация зон индивидуальных РЗЭ на хроматограммах осуществляется либо путем опрыскивания 8-оксихинолином и просмотра в видимом [8] или УФ свете [18], либо методом радиоактивных индикаторов [19]. Условия последующего количественного определения в зонах в литературе не обсуждаются. Напротив, реакция РЗЭ с арсеназо I весьма чувствительна и контрастна и, поэтому, наиболее широко используется для проявления хроматограмм и последующего определения микрограммовых количеств индивидуальных РЗЭ методом визуального сравнения и микрообъемным комплексометрическим [2,3].

При разделении 30 мкг смеси хлоридов лантана, неодима, гадолиния, иттрия, эрбия и иттербия на бумаге, обработанной растворами ДЭЭГФК в 0,03—0,178 М циклопексане, с 4М раствором HCl в качестве подвижной фазы (т. е. в оптимальных условиях разделения смесей РЗЭ, рекомендованных в работе [8]), зоны элементов на хроматограммах при проявлении их раствором арсеназо I обнаружить не удалось.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о высокой устойчивости комплексных соединений РЗЭ с ДЭЭГФК. Например, $\lg K$ равновесия реакции при экстракции тулия димеризованной ДЭЭГФК=

$=43,84$ [20], а $\lg K_{уст.}$ комплексного соединения тулия с ДЭГФК, образующегося в водной фазе $=5,43$ [21]. Что касается устойчивости комплексных соединений РЗЭ с реагентами группы арсеназо, то $\lg K_{уст.} \approx 8$ для комплексных соединений РЗЭ с арсеназо I и 14–17 для соединений с арсеназо II и III [22].

На основе этих данных мы могли полагать, что невозможность обнаружения зон РЗЭ на хроматограммах в системах с ДЭГФК при опрыскивании растворами арсеназо I связано с маскирующим действием ДЭГФК.

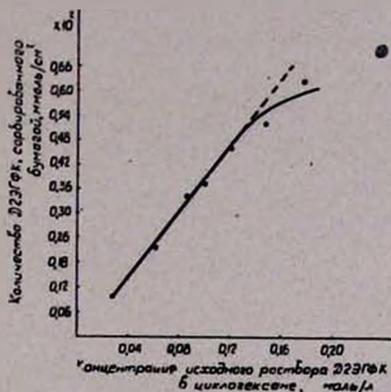


Рис. Изотерма адсорбции ДЭГФК на бумаге при шестикратной обработке бумаги.

Механизм маскирования изучали в экспериментах с имитациями хроматограмм. На рисунке приведена изотерма сорбции ДЭГФК бумагой из растворов ДЭГФК в циклогексане. Можно видеть, что в исследуемом интервале концентрации изотерма линейна. Зная количество ДЭГФК, сорбированное 1 см^2 бумаги в каждом эксперименте, площадь зон РЗЭ и количество микрограмм элементов в зонах, рассчитывали мольное соотношение РЗЭ и ДЭГФК в зонах. Одновременно проявляли имитации хроматограмм раствором арсеназо I и наблюдали появление окраски комплекса РЗЭ с арсеназо I (сиренево-синяя на розовом фоне). Так, например, для зон, содержащих 1 мг смеси РЗЭ на площади около 2 см^2 , полное маскирование РЗЭ уже имело место на бумаге, 6-кратно обработанной $0,088 \text{ M}$ раствором ДЭГФК в циклогексане. Рассчитанное из данных содержания РЗЭ и ДЭГФК в зоне мольное соотношение РЗЭ к ДЭГФК в условиях полного маскирования было весьма близко к соотношению 1:1. Интересно отметить, что комплексные соединения РЗЭ с ДЭГФК состава 1:1 в водной фазе были установлены недавно и кинетическим методом [21]. В экспериментах показано, что обнаружение РЗЭ в зонах при проявлении хроматограмм растворами арсеназо I возможно лишь в тех случаях, когда соотношение РЗЭ к ДЭГФК в зонах превышало 1:1 (табл.). Напротив, для получения высокого фактора разделения смесей РЗЭ в экстракционных и хроматогра-

фических системах с ДЭГФК необходим значительный избыток экстрагента: в составе экстрагирующего комплекса соотношение РЗЭ к ДЭГФК равно 1:3 или 1:6 [5,6,9,11,20]. Лучшие результаты при разделении на бумаге методом обращенной фазы (фактор разделения соседних РЗЭ $\approx 2,5$) [8] получены при соотношении РЗЭ к ДЭГФК 1:200—1:250 (расчет произведен нами по данным вышеприведенной изотермы адсорбции).

Таким образом в оптимальных условиях развития хроматограмм в системах с ДЭГФК, обеспечивающих высокую степень разделения соседних РЗЭ, проявление зон индивидуальных РЗЭ на хроматограммах с помощью реагентов группы арсеназо в принципе невозможно.

Таблица

Маскирующее действие ДЭГФК в реакции РЗЭ с арсеназо I при проявлении хроматограмм на бумаге

Количество ДЭГФК, сорбированное бумагой м.моль/см^2	Площадь зоны, см^2	Количество РЗЭ в зоне, м.моль	Соотношение РЗЭ к ДЭГФК в зоне	Возможность обнаружения РЗЭ по окраске комплекса с арсеназо I
0,00110	1,92	0,0059	1:0,36	обнаружен
0,00216	1,92	0,0059	1:0,71	окраска зон видна слабо
0,00340	1,92	0,0059	1:1,11	не обнаружен
0,00373	1,92	0,0059	1:1,25	не обнаружен
0,00463	1,92	0,0059	1:1,51	не обнаружен
0,00527	1,92	0,0059	1:1,72	не обнаружен
0,00627	1,92	0,0059	1:2,00	не обнаружен

Полное маскирование РЗЭ при соотношении РЗЭ к ДЭГФК 1:1 связано, по-видимому, и со стерическими препятствиями образованию хелата РЗЭ с арсеназо I при внедрении во внутреннюю координационную сферу иона РЗЭ большого размера монодентатного лиганда ДЭГФК.

Неэффективность листовых вариантов хроматографических систем с ДЭГФК при анализе смесей РЗЭ обусловлена, главным образом, исключительными трудностями при количественном определении РЗЭ в зонах. Невозможность количественного определения элементов непосредственно на хроматограммах методом визуального сравнения видна из рассмотренных выше экспериментов с имитациями хроматограмм и обусловлена маскирующим действием ДЭГФК. По этой же причине невозможно и комплексонометрическое определение РЗЭ в зонах без отделения целлюлозной основы с сорбированным ДЭГФК.

При сжигании целлюлозной основы сухим (при 600—620°) или мокрым (с конц. H_2SO_4 , HNO_3 и HCl) способом и последующем комплексонометрическом и спектрофотометрическом определении получение количественных данных о содержании РЗЭ в зонах также оказалось невозможным вследствие маскирующего действия продуктов деструкции ДЭГФК в реакции РЗЭ с арсеназо I.

Таким образом, основные преимущества листовых вариантов перел колоночными при аналитических разделениях в системах с ДЭГФК не проявляются. В целях анализа смесей микрограммовых количеств РЗЭ предпочтительнее системы возможно и с меньшими факторами разделения, но не содержащие сильных комплексообразующих веществ: нитратно-роданидные, нитратно-трихлороацетатные и другие. Совершенствование аналитического метода разделения смесей РЗЭ (чувствительности, экспрессности) скорее возможно за счет совершенствования техники листовых вариантов, в частности, применения техники тонкослойной хроматографии на различных сорбентах.

ԲԱՇԽԱԿԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՑ ՀՈՂԱՅԻՆ ՏԱՐՐԵՐԻ ԶԱՏՄԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԸՆՏՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Խ. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ և Գ. Մ. ՎԱՐՇԱԼ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թղթյա քրոմատոգրաֆիայի եղանակով ուսումնասիրված է կայուն հազվագյուտ հողային տարրերի զատման հնարավորությունը՝ երկ-(2-էթիլ-հեքսիլ) ֆոսֆորական թթու—ցիկլոհեքսան քրոմատոգրաֆիական համակարգում: Ցույց է տրված կոմպլեքսագոյացուցիչի և հազվագյուտ հողային տարրի 1:1 մոլային հարաբերության առկայությունը ջրային շերտում (ֆազում): Հաստատված է անալիտիկական նպատակներով քրոմատոգրաֆիական այդ համակարգի կիրառման սահմանափակությունը կայուն հազվագյուտ հողային տարրերի անալիզում:

Ընտրված են քրոմատոգրաֆիական համակարգեր, որոնցում բաժանման գործոնը (S) թեև համեմատաբար փոքր է, բայց լայն հնարավորություն կա տարրի քրոմատոգրաֆիական բաժանումից հետո այն քանակապես որոշելու անալիզի հայտնի եղանակներով:

ON THE QUESTION OF SELECTION OF CHROMATOGRAPHIC SYSTEMS FOR SEPARATION OF RARE-EARTH MIXTURES BY PARTITINO CHROMATOGRAPHY

Kh. S. BABAYAN and G. M. VARSHAL

The possibility of using di-(2-ethyl-hexyl) orthophosphoric acid (HDEHP) for analyses of rare-earth mixtures by paper chromatography has been studied. It has been shown that although HDEHP as extraction agent provides a high separation factor for neighbouring rare-earth elements but is little suited for analytical purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Лауэр, Н. С. Полуэктов, Зав. лаб., 25, 391 (1959).
2. Е. М. Гельман, Г. М. Варшал, В. И. Богданова, Д. Н. Князева, Сб. Редкоземельные элементы, М., «Наука», 1963, стр. 272.
3. Г. М. Варшал, Автореферат дисс., М., ГЕОХИ АН СССР, 1956.
4. Г. М. Варшал, М. М. Сенягин, ЖАХ, 19, 947 (1964).
5. D. F. Peppard, G. W. Masno, J. L. Meler, W. J. Driscoll, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 334 (1957).
6. D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, R. J. Stronen, J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276 (1958).
7. T. B. Pierce, P. F. Peck, Analyst., 88, 217 (1963).
8. E. Cerral, C. Testa, J. Chromatog., 8, 232 (1962).
9. J. W. Winchester, J. Chromatog., 10, 502 (1963).
10. D. G. Towell, J. W. Winchester, R. Volgousky, In D. W. Towell, Theses, Massachusetts Institute of Technology, September, 1963.
11. Э. Херрман, Х. Гроссе-Рюкен, Н. А. Лебедев, В. А. Хайкин, Радиохимия, 6, 755 (1964).
12. E. Cerral, C. Testa, C. Trtutz, Energia Nucleare (Milan), 9, 193, 377 (1962).
13. E. Cerral, G. Gherini, J. Chromatog., 24, 383 (1966).
14. M. Lederer, Majani, Chromatography Rev., 36, 124 (1968).
15. T. B. Pierce, R. F. Flint, Analyt. Chim. acta, 31, 595 (1964).
16. H. Holzapfel, Le Viet Lan, J. Chromatog., 20, 580 (1965).
17. D. L. Masari, G. Selnte, J. Hoste, Acta Chim. Acad. Scient hung., 52, 229 (1967); РЖХим 1967, 22Г44).
18. H. Holzapfel, Le Viet Lan, C. Werner, J. Chromatog., 24, 153 (1966).
19. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, В. А. Михайлов, Усп. хим., 29, 525 (1960).
20. А. И. Михайличенко, Радиохимия, 11, 660 (1969).
21. Н. Н. Гусева, В. В. Скленская, М. Х. Карапетянц, А. И. Михайличенко, Радиохимия, 14, 132 (1972).
22. П. К. Спицин, Автореферат канд. дисс., Свердловск, Уральский гос ун-т, 1971.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК:662.164+547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ЭФИРОВ
 С 1-ГАЛОГЕН-2-ВИНИЛАЦЕТИЛЕНАМИ

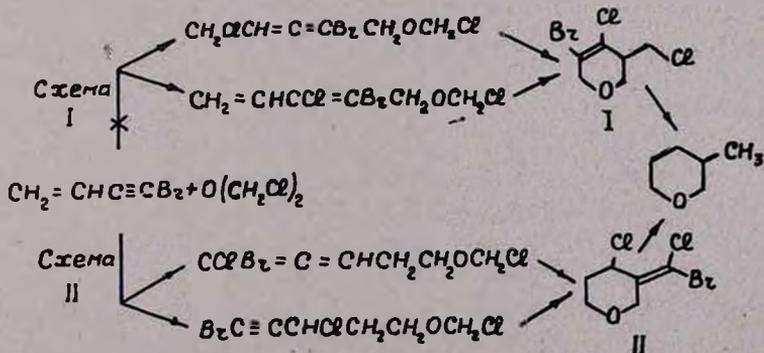
А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. А. МАНУКЯН
 Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Получено 20 XII 1971

Бис-хлорметилловый эфир циклоалкилируется 1-бром-2-винилацетиленом с образованием 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропирана. С целью доказательства строения последнего изучена реакция некоторых 1-галоген-2-алкенилацетиленов с α -хлорметилловыми эфирами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В ходе исследования реакции циклоалкилирования *бис*- α -галоген-эфиров непредельными системами [1] нами было замечено, что в отличие от винилизопротенил- и дивинилацетиленов [2] с *бис*-хлорметилловым эфиром винилацетилен и алкилвинилацетилены дают смесь продуктов, из которых не удастся выделить производное пирана. Однако неожиданным образом выяснилось, что реакция с 1-бром-2-винилацетиленом идет с образованием аддукта, гидрирование которого приводит к 3-метилтетрагидропирану. Как и в случае диеновых [1] и дивинилацетиленовых [2] соединений, аддуктообразование *бис*-хлорметилового эфира с 1-бром-2-винилацетиленом представляется двумя последовательными реакциями, на первой стадии которых происходит образование непредельного хлорэфира, а на второй идет циклизация. Для 1-бром-2-винилацетилена можно написать две различные схемы, включающие атаку электрофильной частицы на ацетиленовый и этиленовый атомы углерода с последующей циклизацией промежуточно генерируемых непредельных хлорэфи-ров.

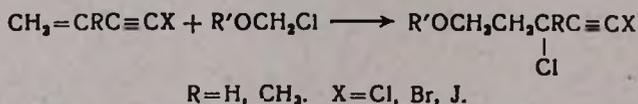


Поэтому мы полагали, что выбор между структурами I и II можно сделать на основании определения порядка присоединения α -хлорированных эфиров к 1-галоген-2-алкенилацетиленам.

Вопрос порядка присоединения α -галогенированных эфиров к винилацетилену и его производным в литературе рассматривался разными исследователями [3]. Ими было показано, что в этих системах местом электрофильной атаки почти всегда становится ацетиленовый, а не этиленовый атом углерода. Исключением является изопропенилацетилен, который при взаимодействии с небольшим количеством (около 10%) хлорметилового эфира образует также продукт присоединения по этиленовой связи [4]. Изменение порядка присоединения электрофильного агента авторами не рассматривается, хотя и очевидно, что оно вызвано повышением нуклеофильной активности двойной связи по сравнению с ней в винилацетиленовой системе.

Исходя из данных литературы, можно было отдать предпочтение схеме I, так как атом галогена, благодаря своему электроноакцепторному влиянию, должен был значительно уменьшить активность системы к электрофильным реакциям. Но тот факт, что в отличие от алкилзамещенных производных винилацетилена 1-бром-2-винилацетилен легко вовлекался в реакцию пиранообразования, заставил усомниться в применимости общепринятой схемы.

С целью проверки этого обстоятельства нами исследована реакция 1-галоген-2-алкенилацетиленов с хлорметиловыми эфирами. При помощи этих реагентов, имеющих только один активный атом хлора, мы намеревались фиксировать промежуточный фрагмент, замыкающийся в случае бис-хлорметилового эфира в шестичленный цикл. Исследования показали, что 1-бром-2-винилацетилен, а также 1-хлор-2-винилацетилен, 1-йод-2-винилацетилен и 1-бром-2-изопропенилацетилен с различными хлорэфирами реагируют в присутствии хлористого цинка согласно следующему уравнению:



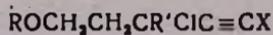
Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектроскопии, показавшей необычно интенсивное для двузамещенной ацетиленовой связи поглощение в области 2210—2220 см^{-1} , характерное для соединений со связью $\equiv\text{CX}$. Кроме того, получающиеся аддукты легко окисляют раствор Cu(I) [5].

Во всех случаях в некотором количестве образуются также алленовые дигалогенпроизводные (поглощение в области $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1959 см^{-1}).

Общность приведенной схемы для 1-галоген-2-алкенилацетиленов и различных α -хлорэфиров (см. табл.) позволяет полагать, что аналогично реагирует также бис-хлорметиловый эфир, с той лишь разницей, что промежуточно образовавшийся хлорэфир гомопропарпилкарбинола (или соответствующее алленовое производное) циклизуется в 3-(хлорбромметил)-4-хлортетрагидропиран (схема II).

Полученные данные по реакции α -хлорированных эфиров с 1-галоген-2-винилацетиленами, кроме вышеуказанных, очевидно говорят о том, что вызывать реакцию по этиленовой связи винилацетиленовой системы можно не только ее активацией электронодонорными заместите-

R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм
CH ₃	H	Cl	15	49—50/4
CH ₃	H	Br	35	71/4
C ₃ H ₇	H	Br	50	78/2
CH ₃	H	J	34	75—76/2
C ₃ H ₅	H	J	15	83—84/3
C ₃ H ₇	H	J	45	101—103/2
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	H	Br	55	76/2
CH ₃	CH ₃	Br	32	65/4
C ₃ H ₅	CH ₃	Br	35	70/3
ClCH ₂ CH ₂	H	Br	30	120—122/5
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	Br	37	74/5
C ₃ H ₇	CH ₃	Br	40	76/5
ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	Br	40	78—80/5



Таблица

п ²⁰ _D	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %					
		найдено		вычислено		найдено Cl (Br)	вычислено Cl (Br)
		С	Н	С	Н		
1,1747	1,4780	43,36	4,69	43,11	4,79	42,50	42,51
1,4515	1,5150	34,00	3,43	34,04	3,78	17,00	16,78
1,3623	1,5105	40,10	5,43	40,08	5,01	14,45	14,82
1,6916	1,5525	28,00	3,30	27,85	3,09	14,25	13,73
1,5755	1,5550	30,60	3,68	30,82	3,67	13,00	13,02
1,5271	1,5500	33,33	4,22	33,50	4,18	12,17	12,38
1,3519	1,5102	39,85	5,30	40,08	5,01	14,44	14,82
1,4098	1,5190	37,70	4,30	37,25	4,43	(36,11)	(36,47)
1,3566	1,5000	39,56	5,22	40,08	5,01		
1,4893	1,5210	32,41	4,29	32,30	3,46	26,90	27,30
1,3903	1,5235	42,92	5,53	42,60	5,52	14,10	14,00
1,3637	1,5210	42,13	4,92	42,60	5,52	13,70 (32,00)	14,00 (31,55)
1,3760	1,5075	35,05	4,40	35,03	4,01	25,75 (28,81)	25,91 (29,19)

лями (например, изопропенилацетилен [4]), но и пассивированием ацетиленовой связи (1-галоген-2-алкенилацетилены).

Экспериментальная часть

4-Хлор-3-(хлорбромметил)тетрагидропиран. К перемешивающейся смеси: 12 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира, 1 г хлористого цинка и 20 мл диэтилового эфира при 35° в течение 3 часов по каплям прибавили 14 г (0,1 моля) 1-бром-2-винилацетилена. Смесь нагревали еще 2 часа, вылили в воду, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли раствором поташа, водой и после высушивания над сульфатом натрия разогнали. Выделили 8,4 г (34%) вещества с т. кип. 85—88°/2 мм; d_4^{20} 1,5700; n_D^{20} 1,5440. Найдено %: С 29,85; Н 3,08; Cl + Br 61,43. $C_8H_7Cl_2BrO$. Вычислено %: С 29,21; Н 2,84; Cl + Br 61,38.

При восстановлении полученного продукта водородом в момент выделения по методике, описанной нами ранее [2], образуется 3-метилтетрагидропиран, идентифицированный газожидкостной хроматографией (прибор УХ-2) с пламенно-ионизационным детектором на колонке с хроматоном -NAW-HMDS, на который нанесено 7% полиэтиленгликоля 1500, при температуре колонки 95, 115 и 135° и скорости газа-носителя—(азот) 40—60 мл/мин.

Присоединение хлорметилового эфира к 1-галоген-2-алкенилацетиленам. Опыт проводили в условиях, описанных выше. Константы синтезированных соединений приведены в таблице. В ИК спектре этих соединений имеется интенсивное поглощение в области 2210—2220 cm^{-1} . Такое же интенсивное поглощение появляется при 2210 cm^{-1} для связи $\equiv C-H$ галоген у 1-бром-2-винилацетилена.

α-ԲՐՈՄԲԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ՀԱԼՈԳԵՆ-2-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Բիս-քլորմեթիլեթերի և 1-բրոմ-2-վինիլացետիլենի փոխազդմամբ գոյանում է 3-(քլորբրոմմեթիլեն)-4-քլորտետրահիդրոպիրան: Վերջինիս կառուցվածքն ապացուցելու համար ուսումնասիրվել է 1-հալոգեն-2-վինիլ (և իզոպրոպենիլ)ացետիլենների հետ քլորմեթիլեթերների ռեակցիան: Այս փոխազդման հետևանքով առաջանում են ացետիլենային հալոգենեթերներ:

INTERACTION OF α-HALOGENATED ETHERS WITH 1-HALOGEN-2-VINYLAETHYLENE

A. A. GEVORKIAN, Sh. H. BADANIAN and A. A. MANUKIAN

Interaction of bis-chloromethyl ether with 1-bromo-2-vinylacetylene leads to cyclization and 3-(chlorobromomethylene)-4-chlorotetrahydropyran:

formation. To determine the structure of this compound the reactions of a number of 1-halogen-2-alkenylacetylenes with α -chloromethyl ethers has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 909, (1971); А. А. Геворкян, М. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).
2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623 (1972).
3. H. Gross, E. Hoft, Angew. Chem., 79, 358 (1967).
4. С. А. Варганян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 184 (1964).
5. Успехи органической химии, Изд. «Мир», т. 4, М., 1966, стр. 239.

СИНТЕЗ γ -АЦЕТИЛ- γ -ЛАКТОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ш. А. КАЗАРЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

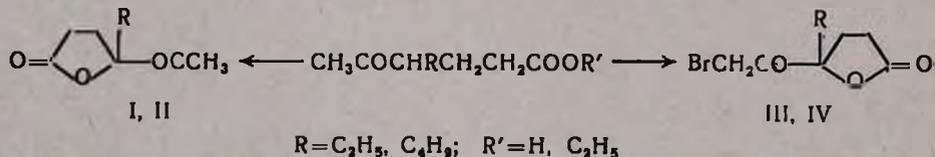
Поступило 20 XII 1971

Бромированием γ -этил(бутил)- γ -ацетилмасляных кислот или их эфиров в мольных соотношениях 1:1 и 1:2 и последующей циклизацией аддукта получены γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактоны или соответствующие γ -бромацетиллактоны. Восстановление ацетиллактонов изопропилатом алюминия приводит к получению γ -этил(бутил)- δ -окси- γ -капролактонов, которые дегидратированием метафосфорой кислотой превращены в γ -винил- γ -капро(каприло)лактон. Взаимодействием γ -бромацетиллактонов с пиридином и последующим омылением аддукта щелочью синтезированы γ -карбоксии- γ -капро(каприло)лактоны. Последние обычными методами превращены в соответствующие хлорангидриды и этиловые эфиры.

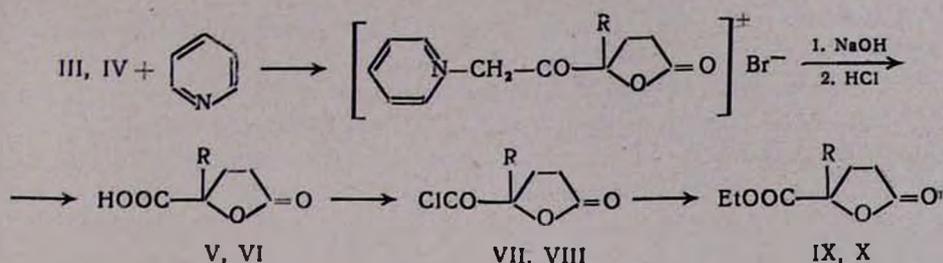
Библ. ссылок 3.

Ранее нами были изучены синтез и превращения α -алкил- γ -ацетилбутиролактонов [1] и α -замещенных γ -ацетил- γ -валеролактонов [2].

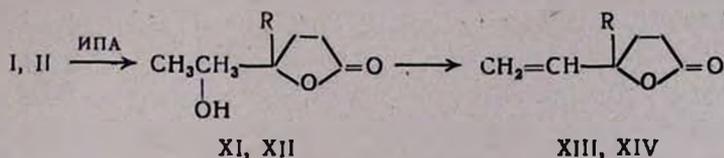
Настоящая работа посвящена синтезу и превращениям γ -замещенных γ -ацетилбутиролактонов. Бромированием γ -ацетилкапроновой и γ -ацетилкаприловой кислот или их этиловых эфиров [3] в соотношениях реагентов 1:1 и последующей циклизацией аддуктов реакции получены γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактоны (I, II). В результате бромирования указанных эфиров при соотношении реагентов 1:2 получены γ -бромацетил- γ -капро(каприло)лактоны (III, IV).



Последние при взаимодействии с сухим пиридином в среде абсолютного толуола образуют комплексные соединения, которые омылением 15—25%-ным раствором едкого натра превращаются в γ -карбоксии- γ -капро(каприло)лактоны (V, VI). Нагреванием с хлористым тиоилом полученные карбоксилактоны превращены в хлорангидриды γ -капро(каприло)лактон- γ -карбоновых кислот (VII, VIII), из которых взаимодействием с этиловым спиртом получены эфиры IX, X.



Восстановление γ -ацетил- γ -капро(каприло)лактонов изопропилатом алюминия (ИПА) в абсолютном изопропиловом спирте приводит к получению γ -этил(бутил)- δ -окси- γ -капролактонов (XI, XII), дегидратированием которых метафосфорной кислотой синтезированы γ -винил- γ -капро(каприло)лактоны (XIII, XIV).



Экспериментальная часть

γ -Ацетил- γ -капролактон (I). А. К 18,6 г (0,1 моля) этилового эфира γ -ацетилкапроновой кислоты в 100 мл безводного CCl_4 при перемешивании и 20—25° прибавляют по каплям 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. После прибавления брома перемешивание продолжают до прекращения выделения бромистого водорода. Затем прибавляют 5—8 г сухого поташа и перемешивание продолжают 5—10 мин., после чего смесь фильтруют, растворитель отгоняют и остаток нагревают под уменьшенным давлением (20—40 мм) 15—20 мин. при температуре 90—110°. Затем, усилив нагревание, вещество перегоняют в вакууме. После повторной перегонки получают 10—10,6 г (65—68%) лактона с т. кип. 121—124°/12 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,100; M_{RD} найдено 38,54, вычислено 38,61. Найдено %: С 61,80; Н 7,56; экв. 155,9. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 61,92; Н 7,69; экв. 156.

Б. Получают аналогично из γ -ацетилкапроновой кислоты со следующей обработкой аддукта реакции. После отгонки растворителя к остатку прибавляют 3—4-кратное мольное количество уксуснокислого калия, равное весовому количеству ацетата воды, и кипятят 4 часа. Смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме; выход лактона 49—55%.

γ -Ацетил- γ -каприлолактон (II). Получен аналогично, по методу А из этилового эфира γ -ацетилкаприловой кислоты с выходом 67%; т. кип. 107—109°/1 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,0599. M_{RD} найдено 47,70.

вычислено 47,84. Найдено %: С 65,10; Н 8,55; экв. 183,8. $C_{10}H_{16}O_3$.
Вычислено %: С 65,21; Н 8,69; экв. 184.

γ -Этил- δ -окси- γ -капролактон (XI). В колбе с дефлегматором длиной 25—30 см нагревают смесь 15,6 г (0,1 моля) γ -ацетил- γ -капролактона, 100 мл 1М раствора изопропилата алюминия и 100 мл абсолютного изопропилового спирта так, чтобы происходила медленная перегонка образующегося ацетона. Когда дистиллят перестанет давать положительную пробу на ацетон с 2,4-динитрофенилгидразином, усилив нагревание, отгоняют избыток изопропилового спирта. После охлаждения остаток разлагают 8%-ной серной кислотой. Выделившийся маслообразный продукт отделяют, водный раствор высаливают (NaCl) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,8 г (62%) лактона с т. кип. 117—120°/1 мм; n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 1,0766; MR_D найдено 40,00, вычислено 40,12. Найдено %: С 60,66; Н 8,78; экв. 157,9. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86; экв. 158.

γ -Бутил- δ -окси- γ -капролактон (XII) получен аналогично, из γ -ацетил- γ -капролактона с выходом 67,8%. Т. кип. 115—118°/1 мм; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 1,0297; MR_D найдено 49,10, вычислено 49,36. Найдено %: С 64,38; Н 9,55; экв. 186,1. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67; экв. 186.

γ -Винил- γ -капролактон (XIII). Смесь 9 г (0,058 моля) γ -этил- δ -окси- γ -капролактона и 1,8 г (0,022 моля) метафосфорной кислоты нагревают 30 мин. при 40 мм, после чего вещество перегоняют при 143—145°/11 мм. Выход виниллактона 6,6 г (81%); n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 1,0135; MR_D найдено 37,96, вычислено 38,13. Найдено %: С 68,40, Н 8,68, экв. 139,9. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57; экв. 140.

γ -Винил- γ -каприлолактон (XIV) получен аналогично из γ -бутил- δ -окси- γ -капролактона с выходом 85%; т. кип. 92—95°/1 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9601; MR_D найдено 47,20, вычислено 47,36. Найдено %: С 71,30; Н 9,41; экв. 167,9. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 71,42; Н 9,52; экв. 168.

γ -Бромацетил- γ -капролактон (III). Синтез осуществлен аналогично получению I. Взято 11 г (0,06 моля) этилового эфира γ -ацетилкапроновой кислоты в 100 мл CCl_4 и 19,2 г (0,12 моля) брома, растворенного в 40 мл CCl_4 . После соответствующей обработки получают 12,9 г (92%) лактона с т. кип. 133—135°/1 мм; n_D^{20} 1,5035; d_4^{20} 1,5060; MR_D найдено 46,15, вычислено 46,37. Найдено %: С 40,69; Н 4,59; Br 34,22. $C_8H_{12}O_3Br$. Вычислено %: С 40,85; Н 4,68; Br 34,04.

γ -Бромацетил- γ -каприлолактон (IV). Из 21,4 г (0,1 моля) этилового эфира γ -ацетилкаприловой кислоты, 150 мл четыреххлористого углерода, 32 г (0,2 моля) брома, получено 22,6 г (86%) лактона с т. кип. 144—147°/1 мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,3884; MR_D найдено 55,43, вы-

числено 55,61. Найдено %: С 45,50; Н 5,58; Вг 30,50. $C_{10}H_{15}O_3Br$. Вычислено %: С 45,62; Н 5,70; Вг 30,41.

γ-Карбокси-γ-капролактон (V). К смеси 14 г (0,059 моля) γ -бром-ацетил- γ -капролактона и 10—15 мл абсолютного толуола при перемешивании добавляют 9 г (0,114 моля) сухого пиридина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25—30°. Затем смесь оставляют на ночь для полного осаждения пиридиновой соли, после чего к смеси приливают 74 мл (~0,28 моля) 10%-ного раствора едкого натра и при перемешивании нагревают на водяной бане 2—3 часа. По охлаждении подкисляют (HCl) и экстрагируют эфиром в жидкостном экстракторе в течение 5 часов. Эфирные экстракты промывают раствором NaCl и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме при 153—156°/1 мм. Получают 8,1 г (81%) лактона, представляющего собой вязкую жидкость. n_D^{20} 1,4680. Найдено %: С 53,00; Н 6,22; экв. 157,94. $C_7H_{10}O_4$. Вычислено %: С 53,16; Н 6,33; экв. 158.

γ-Карбокси-γ-каприлолактон (VI). Получен аналогично из γ -бромацетил- γ -каприлолактона с выходом 75,6%; т. кип. 168—170°/2 мм; n_D^{20} 1,4650. Найдено %: С 57,95; Н 7,40; экв. 186,05. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено %: С 58,06; Н 7,52; экв. 186.

Хлорангидрид γ-капролактон-γ-карбоновой кислоты (VII). Смесь 15,8 г (0,1 моля) γ -карбокси- γ -капролактона, 60 мл абсолютного бензола и 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила на 1—2 часа оставляют при комнатной температуре, нагревают на водяной бане до 60° 1 час и далее до полного выделения хлористого водорода и сернистого ангидрида. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,4 г (82%) хлорангидрида с т. кип. 101—103°/1 мм; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,2396; MR_D найдено 39,36, вычислено 39,23. Найдено %: С 47,49; Н 5,76; Cl 20,00. $C_7H_9ClO_3$. Вычислено %: С 47,59; Н 5,89; Cl 20,11.

Хлорангидрид γ-каприлолактон-γ-карбоновой кислоты (VIII). Получен аналогично из γ -карбокси- γ -каприлолактона с выходом 87% с т. кип. 110—112°/1 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,1674; MR_D найдено 48,60, вычислено 48,46. Найдено %: С 52,68; Н 6,24; Cl 17,20. $C_9H_{13}ClO_3$. Вычислено %: С 52,81; Н 6,35; Cl 17,38.

Этиловый эфир γ-капролактон-γ-карбоновой кислоты (IX). Смесь 14,4 г (0,1 моля) хлорангидрида γ -капролактон- γ -карбоновой кислоты и 60 мл абсолютного этилового спирта нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода, отгоняют большую часть спирта, остаток по охлаждению вливают в 100 мл воды. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 13 г (70%); т. кип. 99—102°/1 мм;

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

ХІV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЛЬДИМИНОВ АКТИВИРОВАННЫМИ ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЯ

А. Ц. КАЗАРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

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

Поступило 24 III 1972

Изучено С-алкилирование N-алкилальдиминов стиролом и *п*-винилтолуолом в присутствии каталитических количеств щелочного металла. Показана препаративная ценность этого метода алкилирования альдегидов через имины.

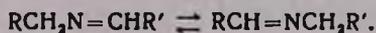
Табл. 3, библиограф. ссылок 4

Нами было показано, что при взаимодействии N-алкилаллиламинов со стиролом в присутствии натрия имеет место триадная изомеризация аллиламинов до иминов с последующим С-алкилированием, приводящим к алкилированным имином пропионового альдегида [1]. Аналогичное течение реакции в случае половых N-алкилальдиминов побудило нас подробно изучить эту реакцию с целью разработки удобного препаративного метода получения альдегидов, алкилированных в α -положении к карбонильной группе.

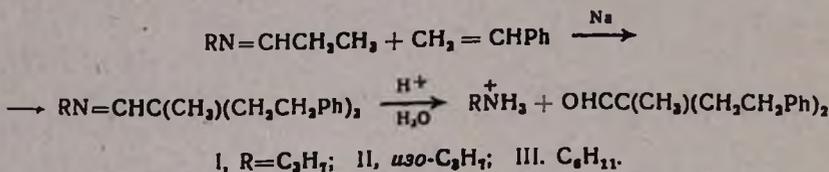
В качестве N-алкилальдиминов были использованы имины уксусного, пропионового, масляного, изомаляного и изовалерианового альдегидов.

На примере взаимодействия N-пропилиденпропиламина со стиролом в присутствии натрия при соотношении ими́н: стирол=1:2 показано, что при проведении реакции без растворителя температура реакционной смеси резко повышается, вследствие чего часть стирола полимеризуется и выход продукта дивалкилирования составляет лишь 45%. При применении в качестве растворителя бензола реакция протекает гладко и выход целевого продукта составляет 71%. При замене натрия калием и литием выход снижается и составляет 57,3 и 37,2%, соответственно, что согласуется с ранее полученными данными по каталитической активности указанных металлов в реакциях N-алкилирования [2].

Известно, что ими́ны под действием сильных оснований легко изомеризуются [3]

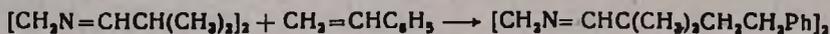


Показано, что в изученных нами условиях во всех случаях подобная изомеризация не наблюдается. В результате реакции получают исключительно продукты алкилирования пропионового альдегида.

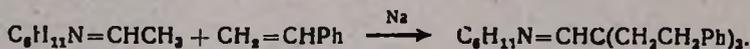


Имины масляного альдегида—N-бутилиденпропиламин и N-бутилиденциклогексиламин, также гладко алкилируются спиролом и приводят к продуктам диалкилирования с выходами 88—94%, соответственно. В случае N-бутилиденпропиламина реакция осуществлена без растворителя. В результате получены продукты моно- и диалкилирования с выходами 28 и 43%, соответственно. Приблизительно такая картина наблюдается и в случае алкилирования N-изоамилиденпропиламина спиролом и *n*-винилтолуолом в бензоле. В иминах изомаляного альдегида имеется лишь один атом водорода, способный заместиться на металл. В соответствии с этим при взаимодействии N-изобутилиденпропил- и циклогексил-аминов с эквимолярным количеством спирола или *n*-винилтолуола с хорошими выходами получают продукты алкилирования.

На примере N,N'-диизобутилиденэтилендиамина показано, что при алкилировании можно применять и *бис*-имины, полученные из альдегидов и диаминов



В иминах уксусного альдегида имеется уже три атома водорода, способных замещаться на металл. В соответствии с этим при взаимодействии N-этилиденциклогексиламина со спиролом с выходом 76% получен триалкилированный продукт



На примере N-пропилиденциклогексиламина показано, что при изменении соотношения исходных компонентов можно направить реакцию и в сторону образования продукта моноалкилирования. Так, при соотношении имин: спирол=1:1 получают продукты моноалкилирования 36,8 и диалкилирования 58,3%, а при соотношении 2:1 выходы соответственно составляют 53,4 и 36,6%. При переходе к N-бутилиденпропиламину продукт моноалкилирования становится основным уже при соотношении имина к спиролу 1:1. В этих же условиях в случае N-изоамилиденпропиламина продукт моноалкилирования является единственным.

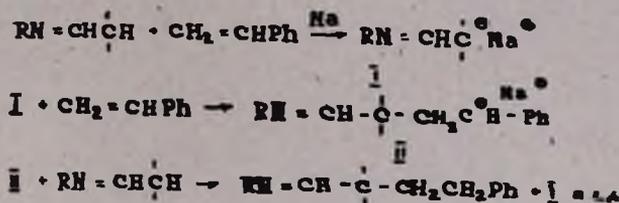
В ИК спектрах исходных иминов имеется слабое поглощение в области 3300 см⁻¹, которое усиливается в спектрах продуктов моноалкилирования и полностью исчезает в спектрах продуктов диалкилирования.

Это свидетельствует о наличии небольших количеств енаминов как в исходных иминах, так и в продуктах моноалкилирования.



Гидролизом алкилированных иминов действием разбавленных минеральных кислот получены соответствующие моно- и диалкилированные альдегиды. Отдельным опытом показано, что при гидролизе имина, не выделенного в индивидуальном виде, выход алкилированного альдегида на 10% выше.

На основании полученных данных, а также недавно обнаруженного факта легкого металлирования иминов [4], алкилирование можно представить следующей схемой:



Экспериментальная часть

Алкилирование N-алкилальдиминол стиролом или п-винилтолуолом. Смесь 0,1 моля N-алкилальдимина, 0,2 моля стирола или п-винилтолуола (в случае иминов изомасляного альдегида 0,1 моля, а в случае иминов уксусного альдегида 0,3 моля), 0,1 г мелко нарезанного натрия и 40 мл абсолютного бензола при перемешивании кипятилась в течение 3—4 часов. После отгонки растворителя продукты реакции перегонялись в вакууме (табл. 1). В табл. 2 приведены данные по алкилированию иминов стиролом при различных соотношениях имина к стиролу. Индивидуальность полученных иминов показана при помощи ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (сч.д.а.), на примерах N-2,2-ди(β-фенилэтил)изоамилиденпропиламина $R_f = 0,83$ (этиловый спирт—гептан 1:9); N-2-(β-фенилэтил)пропилиденциклогексиламина и N-2,2-ди(β-фенилэтил)пропилиденциклогексиламина $R_f = 0,89$ и $R_f = 0,9$, соответственно (эфир—бензол, 1:1).

На хроматографе ЛХМ-8М определялась индивидуальность N-α-(β-фенилэтил)изобутилиденциклогексиламина (газ-носитель—гелий, скорость—2,4 л/час; твердая фаза—хромосорб W, неподвижная фаза—5%-ный силикон 301, эластомер и аллиезон α; длина колонки—3 м; температура 220°).

Гидролиз алкилированных альдиминол. Смесь 0,1 моля алкилированного имина и 100 мл 10%-ной серной кислоты оставлена при комнатной температуре. На следующий день экстрагированием эфиром отделяются альдегиды. Данные приведены в табл. 3. В случае N-три(β-фенилэтил)-

Алкилирование альдиминоз

Исходные вещества (моли)	Продукты реакции
$C_3H_7N=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$(CH_3)_2CHN=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$(CH_3)_2CHN=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_5 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_2H_7 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHC(C_2H_5)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_7 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_6H_{11}N=CHC(C_2H_5)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_4N_9-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$C_3H_7N=CHCH(C_2H_7-iso)C_2H_4C_6H_5$ $C_3H_7N=CHC(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_3H_7N=CHC_4H_9-iso + CH_2=CHC_6H_4CH_3$ 1:2	$C_3H_7N=CHCH(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_4CH_3)_2$ $C_3H_7N=CHC(C_2H_7-iso)(C_2H_4C_6H_4CH_3)_2$
$C_3H_7N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_5$
$C_6H_{11}N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_5$ 1:1	$C_6H_{11}N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_5$
$C_3H_7N=CHC_2H_7-iso + CH_2=CHC_6H_4CH_3$ 1:1	$C_3H_7N=CHC(CH_3)_2C_2H_4C_6H_4CH_3$
$(CH_3)_2(N=CHC_2H_7-iso)_2 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:2	$(CH_3)_2(N=CHC(CH_3)_2)(C_2H_4C_6H_5)_2$
$C_6H_{11}N=CHCH_3 + CH_2=CHC_6H_5$ 1:3	$C_6H_{11}N=CH(CH_2CH_2C_6H_5)_2$

¹ Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления [1].

² Найдено %: N 15,46. $C_{19}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 15, 13.

³ Попытки получить 2,4-ДФГ не привели к положительным результатам.

⁴ Найдено %: N 14,30. $C_{20}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 14,58.

эпилиденциклогексиламина кислоты берется в 2 раза больше и смесь нагревается при 95—100° в течение 5—6 часов.

На примере N-2-(β-фенилэтил)изобутиленпропиламина показано, что гидролиз имина, не выделенного в индивидуальном виде, приводит к альдегиду с суммарным выходом 70,4% (вместо 58,9%).

Таблица 1

в присутствии натрия

Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. 24-ДНФГ, °С
					С	Н	N	С	Н	N	
71,1	192—194/2	—	1,5345	$C_{22}H_{29}N$	85,83	9,57	4,87	85,99	9,44	4,56	152 ¹
78,1	171—173/1	0,9532	1,5300	$C_{22}H_{29}N$	85,32	9,59	5,00	85,99	9,44	4,56	152 ¹
70,0	40 ^a	—	—	$C_{25}H_{33}N$	86,82	9,83	4,27	86,46	9,51	4,03	152 ¹
87,6	200—204/2	0,9652	1,5353	$C_{23}H_{31}N$	85,70	9,84	4,91	85,98	9,65	4,36	133 ¹
93,9	46 ^a	—	—	$C_{26}H_{35}N$	86,27	9,89	3,72	86,42	9,69	3,88	133 ¹
35,5	98—100/1	0,9094	1,4998	$C_{18}H_{25}N$	83,21	10,67	5,92	83,11	10,82	6,06	109 ^a
60,2	189—191/1	0,9850	1,5380	$C_{24}H_{33}N$	85,69	10,00	3,97	85,97	9,85	4,17	— ³
33,0	116—118/1	0,9164	1,4973	$C_{17}H_{27}N$	83,33	11,25	5,48	83,26	11,01	5,72	85 ^a
60,6	199—200/1	0,9675	1,5330	$C_{26}H_{37}N$	80,52	14,41	5,17	80,61	14,06	5,32	— ³
76,8	108—109/2	0,8969	1,4940	$C_{15}H_{23}N$	82,69	10,61	7,00	82,94	10,59	6,45	110 ^a
90,0	139—140/1	0,9264	1,5085	$C_{18}H_{27}N$	83,75	10,15	6,00	84,05	10,50	5,44	110 ^a
68,0	108—109/1	0,8901	1,4950	$C_{18}H_{25}N$	82,97	10,77	6,33	83,11	10,82	6,06	102 ¹
68,0	209—210/1	0,9774	1,5279	$C_{26}H_{36}N_2$	83,20	9,90	7,17	82,97	9,57	7,44	110 ^a
76,2	117 ^b	—	—	$C_{33}H_{39}N$	77,42	16,57	5,72	77,63	16,45	5,91	— ³

¹ Найдено %: N 15,62. $C_{18}H_{26}N_4O_4$. Вычислено %: N 15,77.^a Смешанная проба с образцом опыта № 8 не дает депрессии температуры плавления.¹ Найдено %: N 15,08. $C_{19}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 15,13.^b Температура плавления.

Индивидуальность полученных альдегидов показана на примере 2(п-метил (β-фенилэтил)изоамилиденальдегида при помощи хроматографа ЛХМ-8м (температура колонки 200°; остальные параметры те же, что и в вышеописанном). Подщелочением кислого слоя выделены первичные амины, выходы которых составляют 65—90%.

Таблица 2

Влияние соотношения имин—стирол на ход алкилирования

Исходный имин	Имин : стирол, моли	Выход продуктов, %	
		моноалкили- рования	диалкили- рования
$C_6H_{11}N=CHCH_2CH_3$	1:2	—	70,0
	1:1	36,8*	58,3
	2:1	53,4	36,6
$C_3H_7N=CHC_2H_5$	1:2	—	87,6
	1:2**	28,4	43,4
	1:1	49,0***	39,0
$C_3H_7N=CHCH_2CH(CH_3)_2$	1:2	35,5	60,2
	1:1	77,5	—

* Моноалкилированный продукт: т. кип. $139^\circ/2$ мм; d_4^{20} 0,9487; n_D^{20} 1,5154. Найдено %: С 83,72; Н 10,17; N 5,94. $C_{17}H_{25}N$. Вычислено %: С 83,95; Н 10,27; N 5,76. Т. пл. ДНФГ 119° .

** Реакция осуществлена без растворителя.

*** Моноалкилированный продукт $C_3H_7N=CHCH(C_2H_5)C_2H_4C_6H_5$: т. кип. $122-124^\circ/2$ мм; d_4^{20} 0,9061; n_D^{20} 1,4965; Найдено %: С 83,01; Н 10,52; N 6,49. $C_{15}H_{23}N$. Вычислено %: С 82,94; Н 10,59; N 6,53. Т. пл. ДНФГ 90° . Найдено %: N 15,17. $C_{10}H_{20}N_4O_4$. Вычислено %: N 15,73.

Յ,Դ-ՇՀԱԳԵՑՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

XIV. ԱԳԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԿԻՂՈՒՄԸ ԱՅՏԻՎԱՑՎԱԾ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐՈՎ ԼԱՏՐՈՒՄԻ ԼՆՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Հ. Յ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալկիլալդիմինների C-ալկիլումը ստորոլով և պ-վինիլ-սոռոտոլով, ալկալիական մետաղների կատալիտիկ քանակության ներկայութ-
թյամբ: Ցույց է տրված այս մեթոդի պրեպարատիվ նշանակությունը՝ իմինների միջոցով ալդեհիդների ալկիլման համար: Որպես N-ալկիլալդիմիններ օգտա-
գործվել են քացախ և իզովալերիան ալդեհիդներից ստացված իմինները (աղ. 1):

Այս ալդիմինների ալկիլման ժամանակ իզոմերացման երևույթ չի նկատվել: Ցույց է տրված, որ իմին-ստորոլ հարաբերության փոփոխության միջոցով կարելի է ռեակցիան ուղղել ինչպես միալկիլված, այնպես էլ երկալկիլված արգասիքների ստացման կողմը (աղ.2):

Ալկիլալդիմինների ալկիլման ժամանակ ալկալիական մետաղների կատալիտիկ համեմատական ակտիվությունն արտահայտվում է այս վարդով՝ $Li < K < Na$: Ալկիլված ալդիմինների թթվային հիդրոլիզի միջոցով ստացվել են համապատասխան տեղակալված ալդեհիդներ (աղ.3):

Таблица 3

Алкилированные альдегиды

Исходный амин	Полученный альдегид	Выход, %	Т. кип., °С/мм.к	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., 24-ДНФГ, °С
							С	Н	С	Н	
C ₂ H ₇ N=CH(CH ₃)(C ₂ H ₄ C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₂ C(CH ₃)CHO	80,3	171—172/1	—	—	C ₁₈ H ₂₂ O	85,84	8,20	85,74	8,21	152
(CH ₃) ₂ CHN=CHC(CH ₃)(C ₂ H ₄ C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₂ C(CH ₃)CHO	77,7	171—172/1	—	—	C ₁₈ H ₂₂ O	—	—	—	—	152
C ₆ H ₁₁ N=CHCH(CH ₃)C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ CH(CH ₃)CHO	88,1	90—91/1	0,9925	1,5082	C ₁₁ H ₁₄ O	81,37	8,61	81,48	8,64	119
C ₆ H ₁₁ N=CHC(C ₂ H ₅)(C ₂ H ₄ C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₂ C(C ₂ H ₅)CHO	91,4	181—182/1	1,0329	1,5458	C ₂₀ H ₂₄ O	85,71	8,57	85,29	8,78	133
C ₂ H ₇ N=CHC(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ C(CH ₃) ₂ CHO	77,6	107—108/5	0,9452	1,5030	C ₁₂ H ₁₆ O	81,87	9,20	81,81	9,09	110
C ₂ H ₇ N=CHC(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₄ C ₂ H ₄ C(CH ₃) ₂ CHO	82,8	94—95/1	0,9607	1,4978	C ₁₃ H ₁₈ O	82,05	9,30	82,10	9,46	102
C ₆ H ₁₁ N=CHC(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ C(CH ₃) ₂ CHO	77,2	107—108/5	—	1,5030	C ₁₂ H ₁₆ O	—	—	—	—	110
C ₂ H ₇ N=CHCH(C ₂ H ₇ -изо)C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₂ H ₄ CH(C ₂ H ₇ -изо)CHO	72,7	102—104/2	0,9793	1,5080	C ₁₃ H ₁₈ O	82,23	9,16	82,10	9,47	109
C ₂ H ₇ N=CHC(C ₂ H ₇ -изо)(C ₂ H ₄ C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₂ C(C ₂ H ₇ -изо)CHO	66,6	43*	—	—	C ₂₁ H ₃₀ O	85,74	8,83	85,71	8,84	—
C ₂ H ₇ N=CHCH(C ₂ H ₇ -изо)C ₂ H ₄ C ₆ H ₄ CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₄ C ₂ H ₄ CH(C ₂ H ₇ -изо)CHO	82,8	95/1	0,9474	1,5018	C ₁₄ H ₂₀ O	82,17	10,07	82,35	9,80	85
C ₂ H ₇ N=CHC(C ₂ H ₇ -изо)(C ₂ H ₄ C ₆ H ₄ CH ₃) ₂	(CH ₃ C ₆ H ₄ C ₂ H ₄) ₂ C(C ₂ H ₇ -изо)CHO	83,7	188—191/1	1,0093	1,5422	C ₂₂ H ₃₀ O	85,49	9,21	85,71	9,32	—
C ₆ H ₁₁ N=CHC(C ₂ H ₄ C ₆ H ₅) ₂	(C ₆ H ₅ C ₂ H ₄) ₂ CHO	85,6	89*	—	—	C ₂₃ H ₂₈ O	87,37	8,00	87,63	7,86	—

* Т. пл. альдегида

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 β,γ -UNSATURATED AMINES. XIV

A. Ts. KAZARIAN and G. T. MARTIROSIAN

N-Alkyldimines have been subjected to C-alkylation by styrene and *p*-vinyltoluene in the presence of alkali metals as catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 494 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, А. Т. Бабалян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 20, 518 (1967).
3. E. J. Corey, A. Kazuo, J. Am. Chem. Soc., 91, 1429 (1969).
4. Th. Cuvigny, N. Henri, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3976.

УДК 542.91+547.333+547.398.1+66.062.785

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ, АМИДОВ И АМИНОЭФИРОВ
 ТЕТРАГИДРОФУРАНОВОГО РЯДА

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. АКОПЯН и Р. А. САЛЬМАН

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

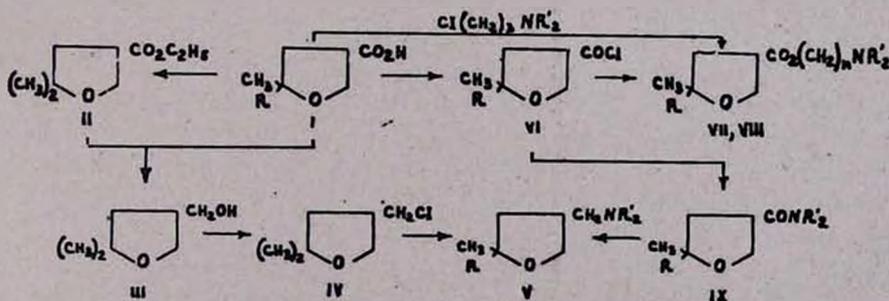
Поступило 20 V 1971

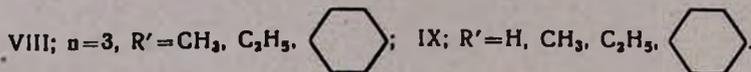
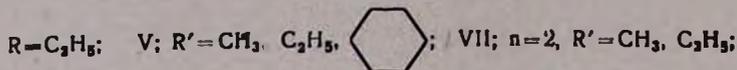
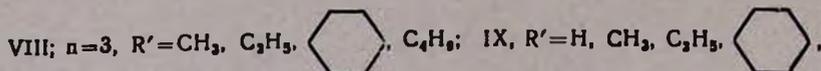
Синтезированы некоторые аминоэфиры и амиды 2,2-диметил- и 2-метил-2-этилтетрагидрофуранил-4-карбоновых, 2,2-диметил- и 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранил-4-уксусных кислот, а также амины тетрагидрофуранового ряда для испытания их анальгетических свойств.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

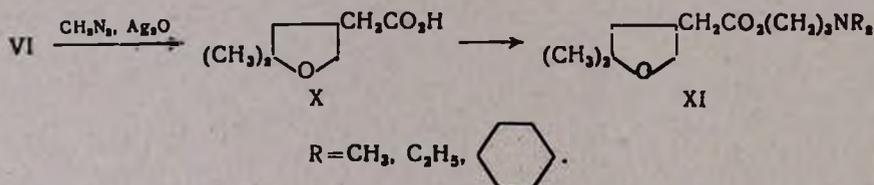
С целью исследования связи между строением и анальгетическими свойствами тетрагидрофурановых аминов, амидов и аминоэфиров нами ранее были синтезированы аминоэфиры и амиды тетрагидрофурановых кислот, содержащих кето-группу [1,2,3]. Нами синтезированы аналогичные соединения, в которых отсутствует кето-группа, для сравнения их биологических свойств. Показано, что 2,2-диметилтетрагидрофуранил-4-карбоновая кислота (I, R=CH₃) и ее этиловый эфир II [4] гидрируются алюмогидридом лития с образованием 2,2-диметил-4-оксиметилтетрагидрофурана (III). Действием хлористого тионила в растворе пиридина получен 2,2-диметил-4-хлорметилтетрагидрофуран (IV). Хлорид IV реагирует с диэтиламином и пиперидином с образованием 2,2-диметил-4-диалкиламинометилтетрагидрофуранов (V).

Из 2-метил-2-алкилтетрагидрофуранил-4-карбоновых кислот (I) и их хлорангидридов получены соответствующие аминоэфиры VII, VIII, амиды IX, а гидрированием последних синтезированы ожидаемые амины V.

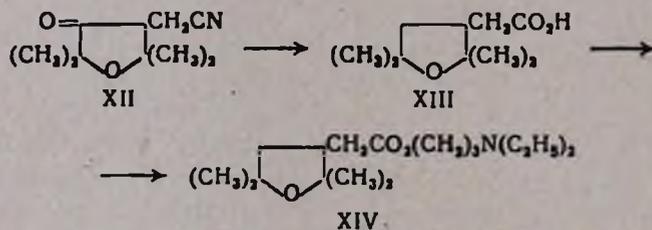




По реакции Арндта-Эйстера из VI ($R = \text{CH}_3$) синтезирована 2,2-диметилтетрагидрофуранил-4-уксусная кислота (X). Из последней получены аммонофиры XI.



Установлено, что 2,2,5,5-тетраметил-4-цианметилфуранидон-3 (XII) при восстановлении по реакции Кижвера одновременно подвергается гидролизу с образованием 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранил-3-уксусной кислоты (XIII). Получен диэтиламинопропиловый эфир этой кислоты XIV.



Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4-оксиметилтетрагидрофуран (III). К раствору 3 г (0,08 моля) алломогидрида липия в 75 мл абсолютного эфира при температуре ниже 0° по каплям прибавлено 8,6 г (0,06 моля) I ($R = \text{CH}_3$), растворенной в 25 мл абсолютного эфира. После кипячения в течение 2 часов и гидролиза 10 мл воды при температуре $<0^\circ$ смесь отфильтрована и перегнана. Получено 6,4 г (83%) вещества; т. кип. $83,5^\circ/3,5 \text{ мм}$; $d_4^{20} 0,9847$; $n_D^{20} 1,4478$; $M_{\text{р}}^{\text{р}}$ найдено 35,34, вычислено 35,49. Найдено %: С 65,01; Н 10,64. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,77.

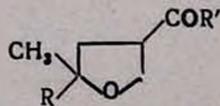
Этот же продукт получен из этилового эфира фуранкарбоновой кислоты аналогичным способом. Константы совпадают.

2,2-Диметил-4-хлорметилтетрагидрофуран (IV). К смеси 5,2 г (0,04 моля) III и 3,2 г (0,04 моля) сухого пиридина при температуре $<0^\circ$ медленно добавлено 5,5 г (0,046 моля) хлористого тионила. На следующий день смесь была нагрета при $\sim 100^\circ$ в течение 0,5 часов, подкислена 10%-ной соляной кислотой и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт 10%-ным раствором NaOH, водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,6 г (79%) вещества; т. кип. $38^\circ/2,5$ мм; d_4^{20} 1,0400; n_D^{20} 1,4532; MR_D найдено 38,60, вычислено 38,83. Найдено %: С 56,97; Н 9,08; Cl 24,17. $C_7H_{11}OCl$. Вычислено %: С 56,56; Н 8,75; Cl 23,90.

Хлорангидрид тетрагидрофуранкарбоновых кислот (VI). К раствору 8 г (0,055 моля) I ($R=CH_3$) в 50 мл абсолютного бензола при температуре 55° добавлено 10,5 г (0,08 моля) хлористого тионила. Смесь была нагрета в течение 7 часов. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (88,6%) вещества; т. кип. $46-47^\circ/3$ мм; d_4^{20} 1,1143, n_D^{20} 1,4620; MR_D найдено 40,09, вычислено 39,21. Найдено %: Cl 21,47. $C_7H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 21,80. Хлорангидрид 2-метил-2-этил-4-карбокситетрагидрофурана (VI, $R=C_2H_5$) получен аналогичным путем. Т. кип. $51-52^\circ/2$ мм; d_4^{20} 1,1088; n_D^{20} 1,4668; MR_D найдено 44,15, вычислено 43,83. Найдено %: Cl 20,35. $C_9H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 20,11.

2,2-Диметилтетрагидрофуранил-4-уксусная кислота (X). К 550 мл эфирного раствора диазометана, полученного обычным путем из 52 г нитроазометилмочевины и 175 мл 40%-ного раствора KOH, при температуре $<0^\circ$ по каплям добавлено 16,2 г (0,1 моля) хлорангидрида VI ($R=CH_3$), растворенного в 30 мл абсолютного эфира. Наблюдается некоторый термический эффект. Реакционная смесь перемешивалась 4 часа при температуре $<5^\circ$ и 7 часов при комнатной температуре. После отгонки эфира осталось 19 г диазокетона, который без выделения введен в следующую стадию реакции. К раствору 8,7 г Na_2CO_3 , 8,3 г пилосульфита натрия и 3,6 г Ag_2O в 320 мл дистиллированной воды при кипячении в течение 0,5 часа добавлено 19 г диазокетона в 150 мл диоксиана. Наблюдалось бурное выделение азота. Через час (после прекращения выделения азота) смесь охлаждена, подкислена концентрированной соляной кислотой (20 мл) высолена хлористым натрием и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт 15%-ным раствором KOH (15 г). Водная часть подкислена концентрированной соляной кислотой, высолена хлористым натрием, экстрагирована эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 10,4 г (66%) вещества; т. кип. $122-123^\circ/2,5$ мм; т. пл. $45-46^\circ$. Найдено %: С 60,48; Н 8,49. $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

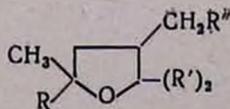
Диэтиламинопропиловый эфир 2,2-диметил-4-карбоксиметилтетрагидрофурана (XI). К раствору 4,9 г (0,031 моля) кислоты X, 5,5 г (0,036 моля) диэтиламинопропилхлорида в 55 мл абсолютного ацетона при 40° добавлено 9,5 г сухого углекислого кальция. Смесь кипятилась



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Т. пл., °С			Анализ, %					
							оксалат	гидро-хлорид	йодме-тилат	найдено			вычислено		
										N	Cl	J	N	Cl	J
CH ₃	OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	72	95/2	C ₁₁ H ₂₁ NO ₃	0,9952	1,4540	107	—	126	4,61	—	35,61	4,59	—	35,57
CH ₃	OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	67	121—122/3,5	C ₁₃ H ₂₅ NO ₃	0,9786	1,4565	91	57	—	3,94	12,60	—	4,20	12,70	—
CH ₃	OC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	50	101—102/2	C ₁₃ H ₂₅ NO ₃	0,9809	1,4530	121	—	126	4,17	—	34,02	4,39	—	34,23
CH ₃	OC ₃ H ₆ N(C ₂ H ₅) ₂	70	126—127/2,5	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃	0,9663	1,4565	104	—	—	4,27	—	—	4,03	—	—
CH ₃	OC ₃ H ₆ NC ₂ H ₅	74	142—143/2,5	C ₁₆ H ₂₇ NO ₃	1,0128	1,4732	126	—	—	4,11	—	—	3,90	—	—
CH ₃	OC ₃ H ₆ N(C ₄ H ₉) ₂	68	155/2	C ₂₀ H ₃₅ NO ₃	0,9438	1,4590	101	—	—	3,77	—	—	3,47	—	—
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂	45	103—104/2	C ₁₂ H ₂₃ NO ₃	0,0022	1,4582	124	—	—	4,71	—	—	4,38	—	—
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	43	118—119/2	C ₁₄ H ₂₇ NO ₃	0,9836	1,4608	91	—	—	4,15	—	—	4,03	—	—
C ₂ H ₅	OC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	81	121—122/2	C ₁₃ H ₂₅ NO ₃	0,9844	1,4550	106	90	—	4,55	12,51	—	4,20	12,70	—
C ₂ H ₅	OC ₃ H ₆ N(C ₂ H ₅) ₂	80	138/2,5	C ₁₆ H ₂₇ NO ₃	0,9718	1,4591	103	—	—	3,80	—	—	3,88	—	—
C ₂ H ₅	OC ₃ H ₆ NC ₂ H ₅	77	153/2,5	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃	1,0136	1,4781	137	—	88	3,59	—	30,38	3,75	—	29,88
CH ₃	NH ₂	55	*	C ₇ H ₁₃ NO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	N(CH ₃) ₂	77	130/2	C ₉ H ₁₇ NC ₂	1,0322	1,4792	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	77	104—105/1,5	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	0,9825	1,4728	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₃	NC ₂ H ₅	90	130/3	C ₁₂ H ₂₁ NO ₂	1,0498	1,4950	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	NH ₂	50	**	C ₈ H ₁₅ NO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	N(CH ₂) ₂	78	107—108/1,5	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂	1,0108	1,4778	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	75	116—117/1,5	C ₁₂ H ₂₃ NO ₂	0,9883	1,4738	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₂ H ₅	NC ₂ H ₅	67	138/2	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	1,0503	1,4971	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Т. пл. 149°. ** Т. пл. 100—101°.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Т. пл., °С			Анализ, %					
								оксалат	гидро-хлорид	иодметилат	найдено			вычислено		
											N	Cl	J	N	Cl	J
CH ₃	H	CO ₂ C ₃ H ₈ N(CH ₃) ₂	47	125—126/2,5	C ₁₃ H ₂₃ NO ₂	0,9738	1,4530	90	—	110	4,60	—	32,84	4,20	—	32,98
CH ₃	H	CO ₂ C ₃ H ₈ N(C ₂ H ₅) ₂	85	138—139/2,5	C ₁₅ H ₂₉ NO ₂	0,9663	1,4551	95	—	—	3,57	—	—	3,87	—	—
CH ₃	H	CO ₂ C ₃ H ₈ NC ₃ H ₁₁	76	151—152/2,5	C ₁₄ H ₂₅ NO ₂	0,9985	1,4711	115	135	—	3,90	11,35	—	3,75	11,11	—
CH ₃	CH ₃	CO ₂ C ₃ H ₈ N(C ₂ H ₅) ₂	82	133—134/2,5	C ₁₇ H ₃₃ NO ₂	0,9479	1,4522	103	—	78	3,97	—	29,31	3,59	—	28,80
CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	82	41—42/2	C ₉ H ₁₉ NO	0,8794	1,4394	115	—	202	5,43	—	42,70	5,66	—	42,47
CH ₃	H	N(C ₂ H ₅) ₂	84	53—55/2	C ₁₁ H ₂₃ NO	0,8746	1,4478	113	155	—	5,20	16,30	—	5,09	16,02	—
CH ₃	H	NC ₅ H ₁₁	80	84—85/1,5	C ₁₂ H ₂₃ NO	0,9326	1,4682	121,5	189	137	5,17	15,51	37,90	4,88	15,20	37,46
C ₂ H ₅	H	N(CH ₃) ₂	72	52/1,5	C ₁₀ H ₂₁ NO	0,8766	1,4453	124—125	—	175—176	5,37	—	40,15	5,35	—	40,57
C ₂ H ₅	H	N(C ₂ H ₅) ₂	78	74—75/2	C ₁₂ H ₂₅ NO	0,8801	1,4502	89—90	—	—	5,01	—	—	4,84	—	—
C ₂ H ₅	H	NC ₅ H ₁₁	54	86—88/1,5	C ₁₃ H ₂₅ NO	0,9419	1,4771	115	187	—	5,00	14,15	—	4,65	14,34	—

в течение 23 часов. Фильтрат после отгонки ацетона перегнан в вакууме. Получено 7,2 г (85,6%) вещества. Аминоэфиры VIII, XI, XIV получены аналогичным образом. Константы в таблицах.

Диметиламиноэтиловый эфир 2,2-диметил-4-карбокситетрагидрофурана (VII R' = CH₃). К раствору 7,2 г (0,044 моля) хлорангидрида VI (R = CH₃) в 40 мл абсолютного бензола при +10° в течение 15—20 минут добавлено 8,4 г (0,094 моля) диметиламиноэтанола. Смесь нагревалась в течение 5 часов. Извлечение аминоэфира осуществлено обычным путем. Получено 6,7 г (70,3%) вещества. Остальные аминоэфиры VII получены аналогично (табл. 1).

N-Диэтиламид-2,2-диметил-4-карбокситетрагидрофурана (IX). К раствору 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина в 50 мл абсолютного эфира при охлаждении медленно, по каплям, добавлено 6,5 г (0,04 моля) хлорангидрида VI (R = CH₃). Сразу выпали кристаллы хлоргидрата диэтиламина. Извлечение амида осуществлено обычным путем. Получено 6,5 г (81,6%) вещества. Остальные амиды IX получены аналогично (табл. 1).

Получение аминов V. а) К раствору 0,031 моля алюминидрида лития в 50 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении (<0°) медленно добавлено 0,01 моля амида IX. Через 2 часа при охлаждении реакционная смесь гидролизована 5 мл воды, отфильтрована и перегнана.

б) К раствору 0,018 моля IV в 10 мл абсолютного эфира добавлено 0,04 моля вторичного аммина. Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение суток, затем кипятилась на водяной бане 4—5 часов. После обычной обработки получены амины. Температуры плавления оксалатов совпадают с температурами плавления оксалатов аминов, полученных путем а). Депрессия не замечалась (табл. 2).

2,2,5,5-Тетраметил-4-карбоксиметилтетрагидрофуран (XIII). Из смеси 6 г (0,033 моля) кетонитрила XII [3], 7,3 мл гидразингидрата и 30 мл этиленгликоля отогнано 4 мл воды. После охлаждения добавлено 6,5 г KOH и смесь кипятилась с обратным холодильником 5 часов при температуре бани ~185°. Наблюдалось выделение N₂ и NH₃. На следующий день добавлено 4 мл воды и кипятилось 3 часа, после чего смесь экстрагирована эфиром, нижний слой подкислен 15%-ным HCl (по конго) и экстрагирован эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 2 г (32,4%) белых кристаллов ожидаемой кислоты. Т. пл. 156—157°. Константы совпадают с литературными данными [5].

ՀԷՄԻՆԱԿԱՆ ԿՐԻՍՏԱԼԻՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ՏԵՅՐԱԿՆԻՐՈՅՈՒՄԱՆ ԵՎ ԿՐԻՍՏԱԼԻՆԵՐԻ, ԱՄԻՆԵՐԻ ԵՎ
ԱՄԻՆԱԿՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Ս. Հ. ՎԱՐՏԱՅԱՆ, Բ. Հ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ Ե Ռ. Ա. ՍԱԼՄԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Ներկա աշխատանքի նպատակն է եղել սինթեզել տետրահիդրոֆուրանային շարքի նոր ԲՅոնների ամինաէսթերների, ամինների բյուրեղական ածանցյալ-

ների և ամիդները պարզելու համար նրանց կառուցվածքի և կենսաբանական ակտիվության միջև եղած կապը ի համեմատություն մեր նախորդ աշխատանքներում ուսումնասիրված համանման կետոթթոնների ամիդների, ամինաէսթերների և կետոամինների [1,2,3]։ Սինթեզված են մեր լաբորատորիայի նախորդ ստացված 2,2-դիալկիլտետրահիդրոֆուրան-4-կարբոնաթթուների ամինաէսթերները և ամիդները։ Այդ ամիդների հիդրոլիզ ստացված են տետրահիդրոֆուրանային շարքի նոր ամիններ (V)։ Ցուլց է սրված, որ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոֆուրան-4-կարբոնաթթվի թլորանհիդրիդը հեշտությամբ մտնում է Արնդտ-էյստերտի ռեակցիայի մեջ բարձր ելքով առաջացնելով համապատասխան հոմո-թթուն (X)։ Ստացված են այդ թթվի որոշ ամինաէսթերներ։ Նոր եղանակով սինթեզված է 2,2,5,5-տետրամեթիլ-4-կարբոքսիմեթիլտետրահիդրոֆուրան և ստացված է նրա դիէթիլամինապրոպիլ էսթերը։

Սինթեզված նյութերի կենսաբանական ակտիվությանը վերաբերող տվյալները կհրատարակվեն առանձին։

THE CHEMISTRY OF UNSATURATED COMPOUNDS
THE PREPARATION OF AMINES, AMIDES AND AMINOESTERS
OF TETRAHYDROFURANE SERIES

S. H. VARTANIAN, R. A. HAKOPIAN and R. A. SALMAN

For the purposes of studying the biological properties some amines and amides have been synthesised.

Л И Т Е Р А Т У Р А

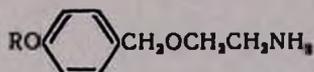
1. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шахбатян, Р. А. Акопян, М. М. Вартамян, Арм. хим. ж., 23, 732 (1970).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 821 (1970).
3. С. А. Вартамян, Р. А. Акопян, Ш. Л. Шахбатян, Арм. хим. ж., 24, 714 (1971).
4. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 6, 682 (1964).
5. E. Tamate, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1293 (1957) [C. A., 54, 476h].

взаимодействием гидрохлоридов аминов I с дициандиамидом в среде *n*-бутанола. Выделенные при этом моногидрохлориды бигуанидов оказались маслообразными, некристаллизующимися веществами. Поэтому они были переведены в кристаллические дигидрохлориды действием насыщенного эфирного раствора хлористого водорода до pH 3—2 в среде сухого этанола.

Экспериментальная часть

2-(4-Аллоксибензилокси)этиламин (I). К 24,4 г (0,4 моля) коламина в 60 мл толуола при перемешивании и нагревании до 100—110° небольшими кусочками добавляют 4,6 г (0,2 г-ат) натрия. После растворения последнего по каплям приливают 0,2 моля 4-аллоксибензилхлорида. Смесь кипятят 4—5 часов, добавляют воды до растворения осадка, подкисляют соляной кислотой (конго) и экстрагируют бензолом. Водный слой подщелачивают 20%-ным раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, сушат и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица I

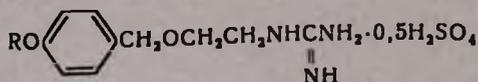


R	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %					
						С		Н		N	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	36,9	148—150	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	1,0780	1,5028	66,61	66,27	8,09	8,34	7,36	7,73
C ₂ H ₅	35,1	158—160	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	1,0524	1,3069	68,15	67,66	9,07	8,78	7,35	7,17
C ₃ H ₇	32,7	165—168	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	1,0381	1,5150	69,00	68,87	9,30	9,15	6,91	6,69
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	41,9	161—163	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	1,0204	1,5072	69,16	68,87	9,28	9,15	7,09	6,69
C ₄ H ₉	44,8	174—176	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	1,0233	1,5051	69,46	69,42	8,99	9,48	6,71	6,27
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	52,3	175—178	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	1,0045	1,5069	70,40	69,92	10,00	9,48	6,54	6,27

R₁ в пределах 0,30—0,36 на тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе эфир—метанол (1:1). Гидрохлориды I, за исключением R = *изо*-C₄H₉, с т. пл. 100—103°, гигроскопичны.

Сульфаты 2-(4-аллоксибензилокси)этилгуанидинов (II). К раствору 0,01 моля I в 10 мл этанола прибавляют раствор 1,4 г (0,01 моля) сульфата *S*-метиллизотиомочевини в 10 мл воды и смесь кипятят 5 часов. Растворители отгоняют, маслообразный остаток последовательно обрабатывают эфиром, ацетоном, этанолом. Образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетона со спиртом: (1:1) (табл. 2).

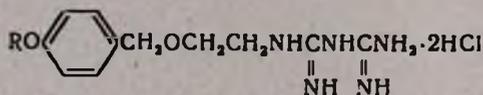
Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	34,3	179—181	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	15,78	15,43	6,21	5,89
C ₂ H ₅	44,0	164—165	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	14,66	14,68	5,91	5,60
C ₃ H ₇	30,8	159—162	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	13,73	13,99	4,81	5,34
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	45,5	162—165	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	13,70	13,99	5,13	5,34
C ₄ H ₉	33,6	170—172	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	13,39	13,37	5,21	5,10
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	45,9	167—169	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	13,37	13,37	5,20	5,10

Дигидрохлориды *N*,-[2-(4-алкоксибензилокси)этил]бигуанидов (III). Смесь 0,05 моля гидрохлорида I, 30 мл *n*-бутанола и 4,2 г (0,05 моля) дигуанида кипятят 8 часов. По охлаждении густую массу 2—3 раза растирают эфиром, эфир сливают, остаток сушат, при нагревании растворяют в этаноле и пересаждают эфиром. Выпавший густой продукт растворяют в этаноле и добавляют насыщенный эфирный раствор хлористого водорода до pH=3—2. Устойчивые кристаллические дигидрохлориды отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		Cl	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	21,3	148—150	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ O ₂	21,09	20,71	20,45	20,96
C ₂ H ₅	21,7	153—155	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₂ N ₅ O ₂	20,24	19,88	20,08	20,13
C ₃ H ₇	22,7	141—143	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	19,34	19,12	18,85	19,36
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	26,2	143—145	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₂ N ₅ O ₂	19,23	19,12	19,11	19,36
C ₄ H ₉	20,2	162—165	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₂ N ₅ O ₂	18,12	18,42	18,48	18,64
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	26,7	165—167	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₂ N ₅ O ₂	18,70	18,42	18,45	18,64

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XIV. 2-(4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՕՔՍԻ) ԷԹԻԼԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐ ԵՎ ԲԻԳՈՒԱՆԻԴՆԵՐ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ս. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

4-Ալկօքսիբենզիլքլորիդների և կոլամինի փոխազդմամբ սինթեզված են 2-(4-ալկօքսիբենզիլօքսի)էթիլամիններ, Հիպոթենզիլ և հիպոգլիկեմիկ հատկությունների փորձարկման նպատակով S-մեթիլիզոթիոմիզանյութի և դիցիանդիամիդի հետ վերջիններիս ռեակցիայով ստացված են տեղակալված գուանիդիներ և բիգուանիդներ:

GUANIDINE DERIVATIVES

XIV. 2-(4-ALKOXYBENZYLOXY)ETHYLGUANIDINES AND BIGUANIDES

T. R. HOVSEPIAN, A. S. PETROSSIAN and H. A. HAROYAN

The preparation of 2-(4-alkoxybenzyloxy)ethylamines is described. For the purposes of studying the hypotensive and hypoglycemic properties the substituted guanidines and biguanides have been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 21, 858 (1968); Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, А. А. Ароян, Арм. хим., ж., 23, 534 (1970).
2. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, И. Н. Николаева, Арм. хим. ж., 24, 822 (1971).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ХЛОР(АЛКОКСИ, МЕТИЛМЕРКАПТО)-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО-6- α -ЦИАН- α -МЕТИЛЭТИЛАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Ф. В. АВЕТИСЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

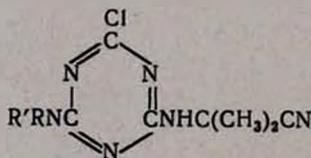
Поступило 27 XII 1971

В качестве возможных гербицидов синтезированы 2-хлор(алкокси, метилмеркапто)-4-алкил(диалкил)амино-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазины. Взаимодействием α -аминонитрила изомасляной кислоты с хлористым циануром получен 2,4-дихлор-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазин, который под действием аминов переведен в 2-хлор-4-алкил(диалкил)-амино-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазин. При взаимодействии последних с алкоголями натрия образуются алкоксипроизводные, а с тиомочевинной—соответствующие соли тиурония, расщеплением и последующим метилированием которых получены метилмеркаптопроизводные.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

В ряду 2-хлор-4,6-бис-алкиламино-симм-триазинов избирательность гербицидного действия в значительной степени обусловлена природой углеводородного радикала у атома азота. Так, препараты атразина, пропазина, ипазина, содержащие изопропильный радикал, как правило, обладают более узким спектром действия, чем симазин, и поэтому могут быть применены для борьбы с сорняками в посевах культур, чувствительных к симазину [1,2,3]. Кроме того, указанные препараты благодаря сравнительно лучшей растворимости в воде по скорости гербицидного действия превосходят симазин.

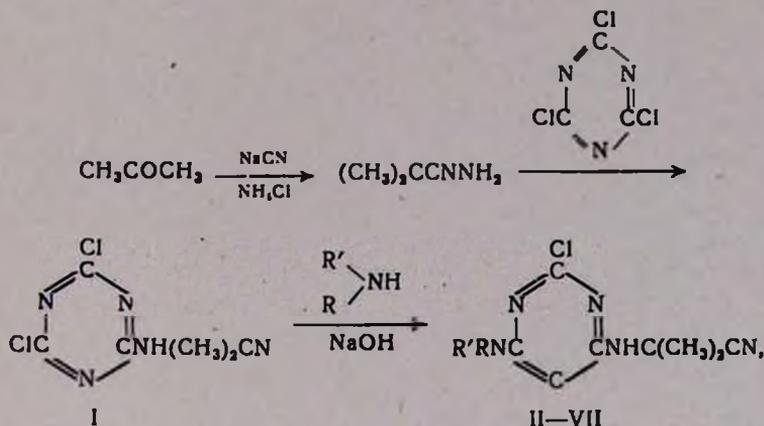
В настоящей статье описывается новый ряд производных симм-триазина, содержащих при атоме азота цианизопропильный радикал, что позволяет рассматривать их, как продукты замены атома водорода изопропильного радикала известных гербицидов (атразин, ипазин, пропазин и др.) на циангруппу:



Из числа указанного ряда соединений в литературе описан только 2-хлор-4,6 бис-цианметил-симм-триазин [4]; совершенно отсутствуют данные относительно синтеза и гербицидной активности цианалкилпроизводных, которые благодаря содержанию разветвленных углеводородных радикалов по аналогии с другими изопропиламино-симм-триазинами могли представлять определенный интерес в качестве гербицидов.

Необходимость синтеза соединений была вызвана еще и тем, что введение в молекулу органического соединения циангруппы зачастую приводит к усилению гербицидного действия или к повышению его избирательности [5—8].

Намеченные соединения были получены по схеме:

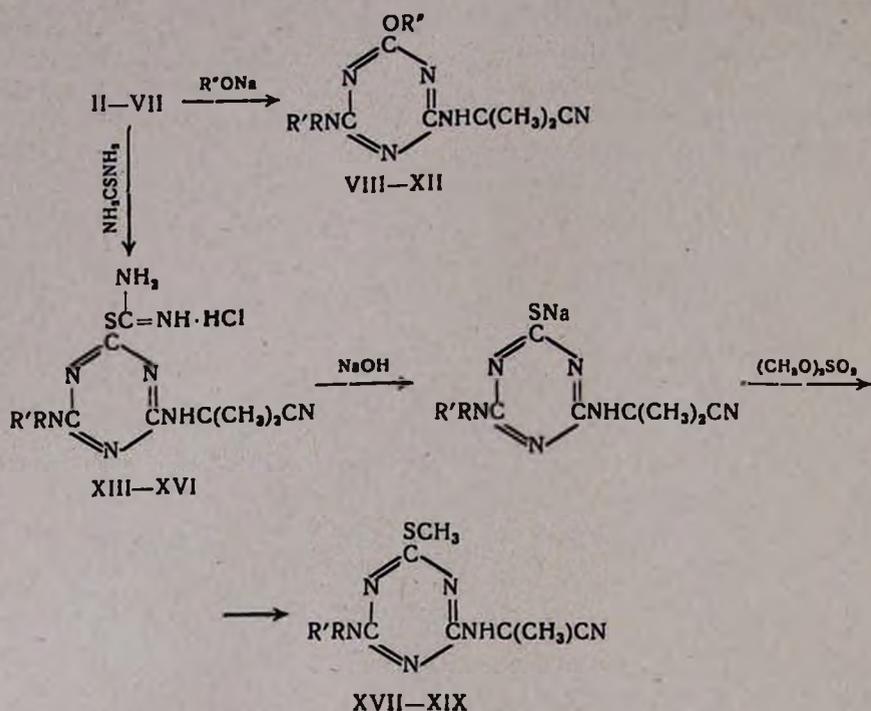


из которой видно, что синтез целевых продуктов осуществляется на основе вполне доступных соединений. Вместе с тем найдены условия, обеспечивающие высокий выход промежуточного 2,4-дихлор-6- α -циан- α -метилэтиламино-*симм*-триазина и конечных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -циан- α -метилэтиламино-*симм*-триазинов.

На способ получения указанных соединений и результаты их испытаний нам было выдано авторское свидетельство № 291917 от 30 октября 1969 г. [9]. В том же году в литературе появился английский патент на те же соединения, в котором не приведены конкретные экспериментальные данные относительно способа их получения [10].

С целью получения новых аналогов известных препаратов атратона (2-метокси-4-этиламино-6-изопропиламино-*симм*-триазина) и прометрина (2-метилмеркапто-4-бис-изопропиламино-*симм*-триазина) был осуществлен синтез на основе полученных 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6- α -циан- α -метилэтиламино-*симм*-триазинов соответствующих 2-алкокси- и 2-метилмеркаптопроизводных.

Было установлено, что указанные соединения под действием алколюлятов натрия легко переходят в 2-алкоксипроизводные, а в среде ацетона с тиомочевинной образуют соответствующие соли тиурония. Последние под действием щелочи расщепляются в ожидаемые при этом меркаптиды, метилирование которых диметилсульфатом привело к получению 2-метилмеркапто-4-алкил(диалкил)амино-6- α -циан- α -метиламино-*симм*-триазинов:



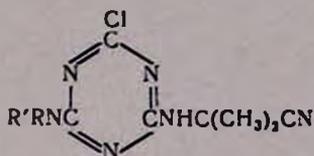
Результаты испытаний гербицидной активности синтезированных соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

2,4-Дихлор-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазин (I). К 3,6 г (0,02 моля) хлористого цианура, растворенного в 20 мл сухого ацетона, при перемешивании и охлаждении (смесь лед + поваренная соль) по каплям прибавляют 3,3 г (0,04 моля) нитрила аминоризомаляевой кислоты [9]. Смесь перемешивают в течение 10 мин. а затем 30 мин. при комнатной температуре. По окончании реакции к смеси добавляют 200 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 4,3 г (95%), т. пл. 207°. Найдено %: N 29,79; Cl 30,69. $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_5$. Вычислено %: N 30,01; Cl 31,19.

2-Хлор-4-этиламино-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазин (II-VII). К смеси 2,3 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6- α -циан- α -метилэтиламино-симм-триазина, 0,8 г (0,01 моля) гидрохлорида этиламина и 30 мл ацетона при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляют 0,8 г (0,02 моля) едкого натра, растворенного в 5 мл воды. Смесь нагревают на водяной бане при 50—60° в течение 3 часов, прибавляют 200 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
					N		S	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	C ₈ H ₁₁ N ₆ Cl	80,0	202	36,80	37,08	15,78	15,74
C ₂ H ₅	H	C ₉ H ₁₃ N ₆ Cl	97,0	160—61	35,00	34,88	15,48	15,03
изо-C ₃ H ₇	H	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ Cl	95,5	190—92	32,72	33,00	14,31	13,94
CH ₃	CH ₃	C ₉ H ₁₃ N ₆ Cl	90,0	125	34,68	34,88	14,77	15,03
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₇ N ₆ Cl	92,0	103	31,01	31,28	13,05	13,22
(CN)(CH ₃) ₂ C	H	C ₁₁ H ₁₄ N ₆ Cl	70,0	161—62	35,06	34,89	12,35	12,70

2-Метокси(этоксид)-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазины (VIII—XII). К алкополяту, полученному из 0,1л г-ат металлического натрия и 5 мл абсолютного метанола (этанол), прибавляют 0,005 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят 2 часа, отгоняют метанол и приливают 10 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым магнием и после удаления эфира остаток перекристаллизовывают из 30%-ного этанола (табл. 2).

Хлористые s-[4-алкил(диалкил)амино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазин-2]-тиурония (XIII—XVI). К 0,01л моля тиомочевины в 15 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазина. Смесь при перемешивании кипятят в течение 4 часов и остаток опфильтровывают (табл. 2).

2-Метилтио-4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазины (XVII—XIX). Смесь 0,01 моля хлористого s-[4-алкиламино-6-α-циан-α-метилэтиламино-симм-триазин-2]тиурония и 0,02 моля 50%-ного едкого натра при перемешивании кипятят на водяной бане в течение часа, после чего охлаждают, по каплям прибавляют 0,01 моля диметилсульфата, продолжают перемешивание в течение часа, затем прибавляют воду и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отсасывают (табл. 2).

R	R'	X	Молекулярная формула
CH ₃	H	OCH ₃	C ₉ H ₁₄ N ₆ O
CH ₃	H	SCH ₃	C ₉ H ₁₄ N ₆ S
CH ₃	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C ₉ H ₁₅ ClN ₆ S
C ₂ H ₅	H	SCH ₃	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ S
C ₂ H ₅	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C ₁₁ H ₁₇ ClN ₆ S
CH ₃	CH ₃	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C ₁₀ H ₁₇ ClN ₆ S
C ₂ H ₅	H	OCH ₃	C ₁₀ H ₁₆ N ₆ O
C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₈ N ₆ S
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	SCH ₃	C ₁₁ H ₁₈ N ₆ O
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	S-C $\begin{matrix} \nearrow \text{NH} \cdot \text{HCl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$	C ₁₁ H ₁₉ ClN ₆ S
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	C ₁₁ H ₁₈ N ₆ O
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OC ₂ H ₅	C ₁₃ H ₂₀ N ₆ O

Примечание: * Плавятся с разложением,

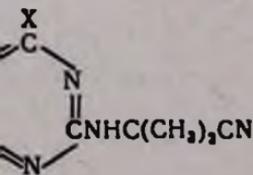


Таблица 2

884

Выход, %	Т. пла., °С	А н а л и з, %					
		N		Cl		S	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
80,0	89	37,55	37,83	—	—	—	—
60,3	206	35,46	35,29	—	—	13,59	13,44
97,4	235*	35,45	35,70	11,65	11,47	10,73	10,57
73,0	210	34,02	33,75	—	—	12,99	12,70
80,1	222*	35,32	35,35	11,73	11,21	10,39	10,11
96,3	200*	35,63	35,35	11,51	11,21	10,60	10,11
95,7	120—121	35,67	35,59	—	—	—	—
88,0	105—106	33,28	33,60	—	—	—	—
66,6	132—133	31,57	31,49	—	—	11,95	12,06
50,1	220—221*	33,80	33,89	—	—	11,10	10,74
97,4	85—86	33,35	33,60	—	—	—	—
95,9	121—122	32,34	32,06	—	—	—	—

В. В. Довлатин, Ф. В. Аветисян

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՔԼՈՐ(ԱԼԿՕՔՍԻ, ՄԵԹԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈ) 4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԿԻԼ) ԱՄԻՆԱ-6-Ձ-ՑԻԱՆ-Ձ-ՄԵԹԻԼԵԹԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՎ-ՏՐԻԱԶՈԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Յ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Որպես հնարավոր հերբիցիդներ սինթեզվել են 2-քլոր(ալկոքսի, մեթիլմերկապտո)-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-ձ-ցիան-Ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազիններ՝ իզոկարազաթիլի α -ամինանիտրիլի և ցիանուր քլորիդի ռեակցիայով ստացված 2,4-դիքլոր-6-ձ-ցիան-Ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազինների և ամինների փոխազդմամբ: Ստացված 2-քլոր-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-ձ-ցիան-Ձ-մեթիլէթիլամինա-սիվ-տրիազինների և նատրիումի ալկահոլատների փոխազդմամբ գոյանում են ալկոքսի ածանցյալներ, իսկ թիոմիզանյութի հետ՝ համապատասխան թիուրոնիոմային աղեր, որոնց ճեղքումով և հետագա մեթիլմամբ ստացվել են մեթիլմերկապտոածանցյալներ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

2-CHLORO(ALKOXY, METHYLMERCAPTO)-4-ALKYL(DIALKYL)-AMINO-6- α -CYAN- α -METHYL-ETHYLAMINO-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and F. V. AVETISSIAN

As prospective herbicides 2-chloro(alkoxy, methylmercapto)-4-alkyl-(dialkyl)-amino-6- α -cyan- α -methylamino-*symm*-triazines have been prepared. The reaction of this compound with sodium alcoholate and thiourea has also been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Химия гербицидов и регуляторов роста растений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 667—674.
2. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельникова, Химия в сельском хозяйстве, 1, 46 (1968).
3. H. Gysin, Knüsel, E. Advances in Pest. Research, 3, 289, (1960).
4. J. T. Thurston, S. R. Dubley, D. W. Kaiser and others. J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
5. W. L. Saudder, Rep. Fla. agric. Exp. Stn., 206 (1964), W. A. 14 (5) 1331 (1965). РЖБ 19, 55 (1965).
6. Англ. пат. № 981536, 27.01.65 г. РЖХ, 11Н, 546 (1966).
7. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 10, 842 (1968).
8. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 4, 354 (1971).
9. В. В. Довлатян, Ф. В. Авегисян, Авт. свид. № 291917 от 30/X 1969 г.
10. Англ. пат. 1, 132, 306 (1968) [С. А., 70, 37844 (1969)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 662.164+61.715.3 547.31+547.812

О РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЯ *бис*-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 1,3-ДИЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и П. И. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

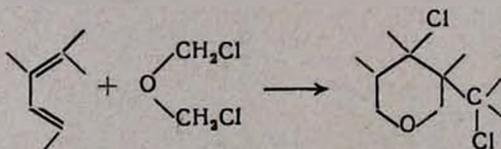
Поступило 3 XII 1971

Реакция *бис*-хлорметилового эфира с 1,3-диеновыми углеводородами сопровождается выделением хлористого водорода в результате неустойчивости аддуктов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В предыдущих сообщениях было показано, что при взаимодействии α -галогенированных *бис*-эфиров с бутадиеном [1], изопреном и хлоропреном [2] образуются производные тетрагидропирана. Найденный путь синтеза галогенпроизводных тетрагидропирана отличается простотой и доступностью исходных соединений. С целью выяснения области приложения реакции пиранообразования нами введены в реакцию и другие диены, содержащие алкильные заместители в различных положениях бутадиеновой системы — пиперилена, 2,3-диметилбутадиен-1,3, циклогесадиен-1,3, 4-метилпентадиен-1,3 и 2,4-диметилпентадиен-1,3. Проведение реакции с этими соединениями представляло интерес также с точки зрения синтеза новых производных тетрагидропирана и выяснения особенностей, связанных с наличием заместителей в диене.

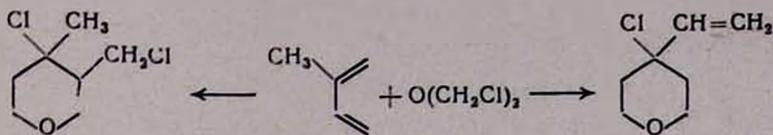
Исследование показало, что, за исключением 2,4-диметилпентадиена-1,3, димеризующегося в условиях опыта, основным продуктом реакции является продукт, образованный по схеме:



Одновременно выделяется хлористый водород, иногда в значительных количествах. Продукт реакции, по данным ГЖХ, является смесью соединений (с преобладанием аддукта).

Причиной образования хлористого водорода может быть или неустойчивость получаемых продуктов, или же то обстоятельство, что алкилзамещенные диены с *бис*-хлорметиловым эфиром реагируют также

по π -сопряженной системе по схеме, описанной нами ранее [3], тем более, что пиранообразование с олефинами и диенами происходит при одних и тех же условиях—нагревании компонентов до 35—40°.



В работе по взаимодействию α -хлорированных бис-эфиров с изопреном и хлоропреном [2] выделение хлористого водорода не упоминается. Однако повторение реакции с изопреном показало, что выделение хлористого водорода наблюдается и в этом случае; образующийся продукт также представляет собой смесь с преобладанием аддукта.

Выяснилось, что чистый образец—4-хлор-4-метил-3-хлорметилтетрагидропиран, при взаимодействии с хлористым цинком или стоянии при комнатной температуре отщепляет хлористый водород и дает смесь, по ГЖХ, идентичную образцу, выделенному из реакционной среды. Отсюда следовало, что выделение хлористого водорода в условиях реакции обусловлено относительной неустойчивостью аддуктов, а не одновременным пиранообразованием по приведенной схеме [3]. Дополнительное подтверждение этому дало исследование реакции с некоторыми диенами, содержащими вместо алкильных заместителей атомы галогена—2-хлорбутадиен-1,3, 1-хлорбутадиен-1,3, 2,3-дихлорбутадиен-1,3 и 2-бромбутадиен-1,3, также сопровождаемым выделением галогеноводорода даже в больших количествах, чем в случае алкилзамещенных производных бутадиена-1,3.

Индивидуальность полученных продуктов установлена при помощи ГЖХ на хроматографе УХ-2 с шабковыми (целит-545, хроматон-NAW-NMDS с 7% -ным ПЭГ-1500 и 3% -ным трицианэтоксипропаном) колонками, длиной 150 и 420 см при температуре 135, 150 и 170°; скорость газоносителя (азот) 40—60 мл/мин.

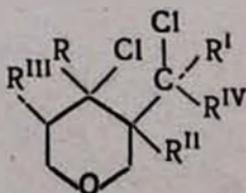
Экспериментальная часть

Взаимодействие бис-хлорметилового эфира с диеновыми углеводородами. К смеси 0,09 моля бис-хлорметилового эфира, 1—2 г хлористого цинка и 30 мл сухого серного эфира при перемешивании и нагревании до 35—40° в течение 2 часов прикапывали 0,09 моля 1,3-диена. Реакционную смесь перемешивали еще 4 часа, промыли водой, экстрагировали эфиром, промыли раствором поташа, водой и высушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя производные тетрагидропирана выделялись разгонкой в вакууме. Некоторые константы синтезированных веществ приведены в таблице.

Галогентетрагидропираны

\bar{R}	R ^I	R ^{II}	R ^{III}	R ^{IV}	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула
H	CH ₃	H	H	H	48,78	89—90/5	C ₇ H ₁₂ OCl ₂
H	Cl	H	H	H	43,85	96—98/6	C ₆ H ₉ OCl ₂
CH ₃	H	CH ₃	H	H	36,40	105—106/6	C ₈ H ₁₄ OCl ₂
H	CH ₃	H	H	CH ₃	33,09	94—95/3	C ₇ H ₁₄ OCl ₂
Br	H	H	H	H	42,95	106—107/5	C ₆ H ₉ OCl ₂ Br
H	H	H	CH ₃	CH ₃	50,76	94—95/5	C ₈ H ₁₃ OCl ₂

Таблица



d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
		С		Н		Cl	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,1870	1,4860	46,30	45,85	6,60	6,55	38,50	38,78
1,2739	1,4980	—	—	—	—	52,30	52,33
1,2130	1,5002	48,90	48,73	7,48	7,10	36,34	36,04
1,2460	1,4910	48,64	48,73	7,11	7,10	35,91	36,04
—	1,5310	29,42	29,03	3,80	3,61	—	—
1,2780	1,5210	50,10	49,23	6,28	6,15	36,49	36,41

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
2. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 259 (1962).
3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 426 (1972).

ЭПР СПЕКТРОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПЛАВЛЕННОМ СИНТЕТИЧЕСКОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

А. А. МАРГАРЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 5 I 1972

Обнаружено сходство спектров ЭПР двухвалентного марганца в кварцевом стекле и кристобалите.

Рис. 1, библи. ссылок 17.

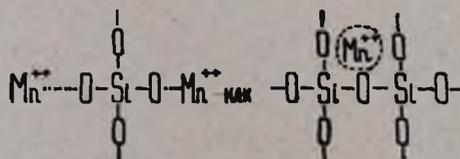
ЭПР спектры переходных элементов в стеклообразных основах дают большую информацию о строении вмещающей матрицы и характере химических связей активатор—лиганд—стеклообразователь—лиганд—модификатор. В последнее время появились работы, посвященные исследованию ЭПР спектров Mn^{2+} в различных стеклообразных основах [1—7], в которых рассматривается поведение Mn^{2+} в многокомпонентных стеклах.

Для выяснения структуры и характера связей в стекловидных системах определенный интерес представляют композиции стеклообразователь—активатор.

Спектроскопия двухвалентного марганца в различных стеклах изучена довольно подробно, так как он является чувствительным индикатором структурных изменений благодаря незащищенным оболочкам внешних d-электронов [8—11].

Наблюдаемые парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах обычно соответствуют переходу по электронному спину $-1/2 \longleftrightarrow +1/2$ [12]. В спектрах ЭПР стекол с марганцем определены две полосы с $g = 4,27 + 0,01$ и $g = 2,00 + 0,01$ [13]. Согласно существующим представлениям, полоса с $g = 4,27$ должна наблюдаться при наличии орторомбических искажений центров, а полоса с $g = 2,00$ — при неискаженных октаэдрических и тетраэдрических центрах [13—15].

В данном случае рассматриваются взаимосвязи между ионами активатор—лиганд—стеклообразователь—лиганд, т. е.



Почти во всех случаях значения g-факторов зависят от концентрации парамагнитных ионов в стекле. Однако они довольно сильно меняются при переходе от одного стекла к другому. Это доказывает, что ЭПР спектроскопия является чувствительным методом определения изменения сольватного облака околоцентрального парамагнитного иона.

Очевидно, при замене одного стекла другим меняются локальные электрические поля на парамагнитном ионе. В стеклах в основном осуществляется аксиальная симметрия; чем она выше, тем меньше значения g -фактора, и наоборот.

Для исследования варили кварцевое стекло, активированное Mn^{2+} в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в вакуумной печи СШВЛ 0,6.2/25. MnO_2 вводили в шихту в количестве 0,5 вес. % сверх 100. В качестве SiO_2 использовался синтетический кремнезем ИОНХ АН Армянской ССР [16—17].

Спектры ЭПР записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл Цейс» (ГДР), на рабочей частоте 9370 мгц при $295^\circ K$ с записью сигнала в виде первой производной кривой поглощения.

На рисунке представлены спектры ЭПР двухвалентного марганца в кварцевом стекле (кр. 1) и кристобалите (кр. 2).

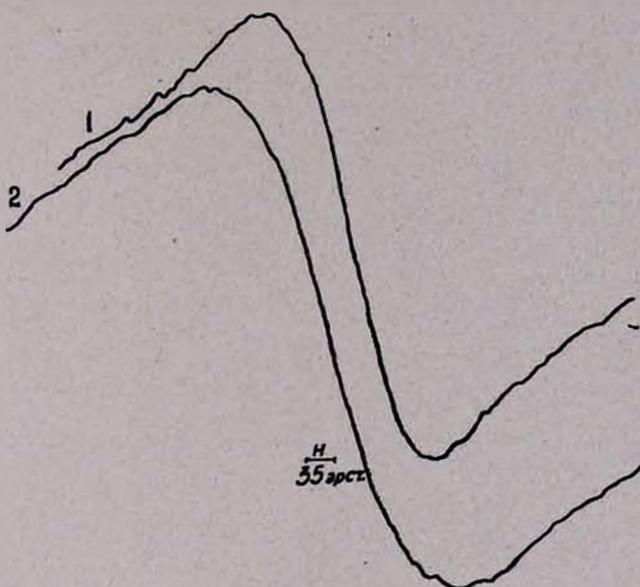


Рис. Спектры ЭПР двухвалентного марганца: 1 — в кварцевом стекле; 2 — в кристобалите.

Активированный кристобалит с Mn^{2+} получили при температурной выдержке ($1300—1350^\circ$) и 6-часовой экспозицией смеси из аморфного кремнезема, MnO_2 и особо чистого графита в силиковой печи в восстановительной атмосфере. В дальнейшем рентгеноструктурным анализом выявили наличие кристаллической фазы в пробах.

Результаты эксперимента показывают, что ЭПР двухвалентного марганца дают одинаковые симметричные спектры поглощения в стеклообразном и кристаллическом окружении SiO_2 с фактором $g \approx 2,00 + 0,01$.

Можно предположить, что элементы симметрии сольватного облика вокруг Mn^{2+} сохраняются в стеклообразном и кристаллическом состоянии. Следовательно, в паре стеклообразователь — активатор.

($\text{SiO}_2\text{—Mn}^{2+}$) и кристалл — активатор (кristобалит — Mn^{2+}) имеется общее сходство элементов упорядоченности и симметрии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
2. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, А. М. Кураджян, Арм. хим. ж., 22, 969 (1969).
3. С. Г. Лингер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», М., Л., 1969 стр. 221.
4. С. Г. Лингер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокин, Д. М. Юдин, ФТТ, 9, 2874 (1967).
5. Э. И. Абдрашигова, Н. Р. Яфаев, ФТТ, 9, 3172 (1967).
6. H. W. Wijn, R. F. Balderen, J. Chem. Phys., 46, 1381 (1967).
7. И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, Изв. АН СССР, сер. неорганич. мат., 4, 661 (1968).
8. А. А. Маргарян, Тр. второго Всесоюзн. симпозиума по химии неорганич. фторидов, М., 1970, стр. 189.
9. S. H. Linwood, W. A. Weyl, J. Opt. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
10. Н. А. Горбачева, А. И. Кобакова, ЖПС, 6, 478 (1967).
11. Г. О. Карапетян, С. Г. Лингер, Д. М. Юдин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 811 (1967).
12. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1965).
13. T. Gastner, G. Newell, W. Holton, C. Stecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
14. J. C. Henning, Phys. Letters. A24, 40 (1967).
15. R. Lacroix, G. Etch, Helv. Phys. Acta, 35, 592 (1962).
16. М. Г. Манвелян, С. О. Налчаджян, Г. А. Гаспарян, М. А. Сафарян, Авт. свид. № 21285 (1960).
17. М. Г. Манвелян, С. О. Налчаджян, К. С. Абаджян, Авт. свид. № 31484 (1965).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124+546.11+547.533

ОБ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО
 ВОДОРОДА С ТОЛУОЛОМ

В работе [1] определялись константы скорости реакции атомарного водорода и кислорода с бензолом.

Значение константы скорости реакции $H + C_6H_6$ и $H + C_6H_5$ оказалось равным:

$$K = (0,34 \pm 0,14) \cdot 10^{-10} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Интересно было проследить, как изменяется реакционность молекулы, если водород в бензоле замещен на метильную группу.

Имеющиеся данные об элементарной реакции атомарного водорода с толуолом весьма противоречивы. Так, Панфилов и Воеводский [2] в разреженном пламени водорода методом ЭПР при 500–600° измерили константу скорости реакции $H + C_6H_5CH_3 = H_2 + C_6H_5\dot{C}H_2$: $K = 0,1 \cdot 10^{-10} \exp(-2200/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ Бенсон и Хоген [3] получили $K = 0,5 \cdot 10^{-10} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ в интервале 927–1427°. Некоторые авторы [4, 5] считают, что при взаимодействии атомарного водорода с толуолом при комнатной температуре и давлениях порядка 50 атм происходит „прилипание“ атома водорода с образованием циклогексанильного радикала и частичным отрывом водорода из метильной группы.

Нами измерения проводились методом нижних пределов воспламенения водород-кислородных смесей в присутствии малых количеств толуола в диффузионной области гибели активных центров [6, 7] (температурный интервал измерений 590–690°, диаметр реактора 72 мм). Вычисленная из экспериментальных данных константа скорости реакции $H + C_7H_8 = H_2 + \dot{C}_7H_7$ оказалась равной:

$$K = (1,36 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Таким образом, замещение водорода в молекуле бензола на CH_3 группу приводит к увеличению реакционности молекулы более чем в 3 раза.

Из сравнения констант скорости, а также измеренных первых пределов воспламенения смесей $4H_2 + O_2$ с добавками бензола и толуола видно, что толуол является более эффективным ингибитором горения водорода. На рис. приводятся для сравнения кривые зависимости пределов от температуры для одинаковых добавок C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$.

Из рис. видно, что толуол вызывает большее смещение пределов воспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$.

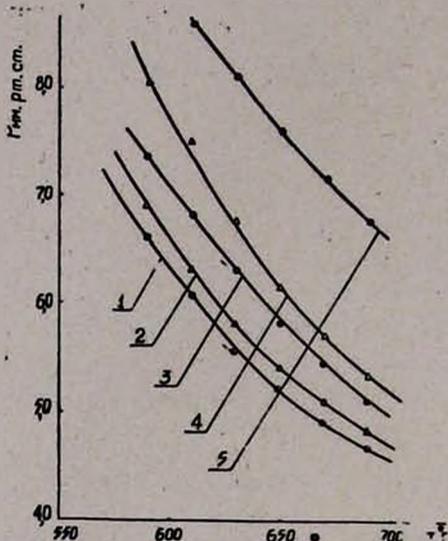


Рис. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{C}_6\text{H}_6$ и $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + x\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ от температуры: Значения x в процентах. 1 — 0,0; 2 — 0,2 C_6H_6 ; 3 — 0,2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$; 4 — 1,0 C_6H_6 ; 5 — 1,0 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

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

Лаборатория химической физики
АН Армянской ССР (Ереван)

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 299 (1971).
2. В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский, Кин. и кат. 6, 577, (1965).
3. S. W. Benson, G. H. Naugen, J. Phys. Chem., 71, 4404 (1967).
4. P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy Soc., A 218, 311 (1953).
5. M. C. Sauer Jr, B. Ward, J. Phys. Chem., 71, 3971 (1967).
6. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
7. В. В. Азатян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963.

НОВОЕ СОЕДИНЕНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Пермяковой и Лилеевым [1] была изучена реакция между ионом La^{+3} и метасиликатом натрия в водной среде при комнатной температуре. Авторами было установлено, что протекает реакция обмена с образованием лишь метасиликата лантана состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Нами проведено исследование системы $\text{La}(\text{NO}_3)_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре в интервале мольных отношений $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$, равном 0,25—1,75, методом остаточных концентраций. Равновесные растворы подвергались измерениям удельной электропроводности, плотности и pH во всех мольных отношениях исходных компонентов. Синтезированные силикаты изучены спектральным, термографическим, микроструктурным, термогравиметрическим методами анализов. Определена удельная поверхность (по азоту), температурная зависимость магнитной восприимчивости, энергия связи силикат—вода.

По разности анализов между исходным и равновесным растворами рассчитаны составы осадков для всех мольных отношений исходных компонентов. Доказано, что в исследуемой системе образуются два химических соединения: $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Первое синтезируется выше мольного отношения $\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$, равного 0,66, а второе — выше 3,75.

В колебательных ИК спектрах поглощения обоих силикатов обнаруживаются следующие химические связи: $\text{La}-\text{O}$ ($475-480 \text{ см}^{-1}$), $\text{Si}-\text{O}$ (1020 см^{-1}), а также колебание силикатного каркаса (1500 см^{-1}) и гидроксильных групп (1630 см^{-1}).

Синтезированные силикаты аморфны, имеют глобулярную, тонкодисперсную структуру, подобную силикагелю. Средний размер $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ равен 500, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 700 Å.

На основании расчета энергии связей силикат—вода ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 1,35; $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 2,95 ккал/моль) сделано заключение о физической природе адсорбированной воды, с удалением которой при температурах около 850° происходит уплотнение структуры.

Г. Г. БАБАЯН,
 В. Е. БАДАСЯН

Ереванский государственный
 университет

Поступило 13 VI 1972

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. В. Пермякова, И. С. Лилеев, ЖНХ, 10, 1695 (1965).

ԸՅՊԻՄԱՆՈՒՐ և ՖԻԳՐԱԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՊ

Բեյբուրյան Մ. Հ., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Պարաֆինային ածխաջրածինների սնդիկի դուրբիներով ֆոտոգրաֆումենտացված օքսիդացման ուսուցիչական սպեկտրների առաջացման կինեմատիկան և մեխանիզմը* 831

ԱՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՈՒՍԻԿ ԲԻՄԻՊ

Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Սայամյան Է. Ա., Ազախանյան Ա. Գ. — *25°-ում Na₂SiO₃—Na₂P₂O₇—H₂O համակարգում լուծելիության հետազոտություն* 840
Բաբայան Ե. Ա., Վարշալ Գ. Մ. — *Բաշխական ջրոմատոգրաֆիայի եղանակով հազվագյուտ հոգային տարրերի զտման ջրոմատոգրաֆիական համակարգի ընտրության մասին* 844

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՊ

Գեորգյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ., Մանուկյան Ա. Ա. — *α-Գլուրիթրենների փոխադեցությունը 1-հալոգեն-2-վինիլացետիլենների հետ* 851
Ղազարյան Շ. Հ., Զալիկյան Մ. Գ., Գանդյան Մ. Տ. — *γ-Ացետիլ-γ-լակտոնների սինթեզ և նրանց փոխարկումները* 856
Ղազարյան Հ. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — *β,γ-Չհագեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XIV. Ալիլամինների ալիլումը ալտիվացված օլեֆիններով նտրիումի ներկայությամբ* 861
Վարդանյան Ս. Հ., Հակոբյան Ռ. Հ., Սալման Ռ. Ա. — *Չհագեցած միացությունների ջրմիջավայրում ճեղքման ճեղքման և ճեղքման արագացումը* 869
Հովսեփյան Ք. Ռ., Պետրոսյան Ա. Ա., Հարոյան Հ. Ա. — *Գուանիդինի ածանցյալներ: XIV. 2-(4-Ալիլօքսիբենզիլօքսի)էթիլգուանիդիններ և բիգուանիդներ* 876
Դովլարյան Վ. Վ., Ավետիսյան Փ. Վ. — *Պետալդիդների սինթեզ: 2-Գլուր (ալիլօքսի, մեթիլմեթիլապատ) -4-ալիլիլ(գիսալիլ)ամինա-6-2-ցիան-α-մեթիլէթիլամինա-օրմ-արիտիներ* 880

ԿԱՐՆ ԻՏԱՐՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Գեորգյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ., Ղազարյան Փ. Ի. — *1,2-Դինեային ածխաջրածիններով բխ-ջրոմեթիլեթերի ցիկլոալիլման ուսուցիչական մասին* 886
Մարգարյան Ա. Ա., Մանվելյան Մ. Գ. — *Հաված սինթետիկ կավահողում երկվալենա մանրանի էՊՌ-ը* 890

ՆՄԱՎԱԿՆԵՐ ԽՈՒՐՄԱՐՈՒՄԵՐ

Մկրյան Տ. Գ., Հովհաննիսյան Կ. Տ., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Տոլուոլի հետ առոմային ջրածնի տարբերակն ուսուցիչական մասին* 893
Բաբայան Հ. Գ., Բաղանյան Վ. Յ. — *Նոր միացությունը La(NO₃)₃—Na₂SiO₃—H₂O համակարգում* 895

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Бейбутян М. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б.* — Кинетика и механизм образования спиртов в реакциях фотохимического, сенсibilизированного парами ртути окисления парафиновых углеводов 831

Неорганическая и аналитическая химия

- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Саямян Э. А., Агаханян А. Г.* — Исследование растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{P}_2\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 25° 840
- Бабаян Х. С., Варшал Г. М.* — О выборе хроматографических систем при разделении смесей редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии 844

Органическая химия

- Геворкян А. А., Бадаян Ш. О., Манукян А. А.* — Взаимодействие α -галогенированных эфиров с 1-галоген-2-винилацетиленами 851
- Казарян Ш. А., Залинян М. Г., Дангян М. Т.* — Синтез γ -ацетил- γ -лактонов и их превращения 856
- Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Синтез и превращения β, γ -непредельных аминов. XIV. Алкилирование альдиминов активированными олефинами в присутствии натрия 861
- Вартанян С. А., Акопян Р. А., Сальман Р. А.* — Химия непредельных соединений. Получение аминов, амидов и аминэфиров тетрагидрофуранового ряда 869
- Овсепян Т. Р., Петросян А. С., Ароян А. А.* — Производные гуанидина. XIV. 2-(4-Алкоксибензилокси)этилгуанидины и бигуаниды 876
- Довлатян В. В., Аветисян Ф. В.* — Синтез пестицидов. 2-Хлор(алкокси, метилмеркапто)-4-алкил(диалкил)амино-6- α -циан- α -метилэтиламино - *симм* - триазины 880

Краткие сообщения

- Геворкян А. А., Бадаян Ш. О., Казарян П. И.* — О реакции цикловалкилирования бис-хлорметилового эфира 1,3-диеновыми углеводородами 886
- Маргарян А. А., Манвелян М. Г.* — ЭПР спектров двухвалентного марганца в плавленом синтетическом кремнеземе 890

Письма в редакцию

- Мкрян Т. Г., Оганесян К. Т., Налбандян А. Б.* — Об элементарной реакции атомарного водорода с толуолом 893
- Бабаян Г. Г., Бадасян В. Е.* — Новое соединение в системе $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 895

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

- Beyboutian M. A., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.* — The Kinetics and Mechanism of Alcohol Formation in Reactions of Oxidation of Paraffin Hydrocarbons by Photochemically Sensibilized Mercury Vapors 831

Inorganic and Analytical Chemistry

- Manvellian M. G., Galstian V. D., Sayamlan E. A., Agakhanian A. G.* — Studies of the Solubilities in the System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ at 25° 840
- Babayan Kh. S., Varshal G. M.* — On the Question of Selection of Chromatographic Systems for Separation of Rare-Earth Mixtures by Partition Chromatography 844

Organic Chemistry

- Gevorkian A. A., Badanian Sh. H., Manukian A. A.* — Interaction of α -Halogenated Ethers with 1-Halogen-2-vinylacetylene 851
- Kazarian Sh. A., Zaitnian M. G., Daghlian G. S.* — Synthesis of γ -Acetyl- γ -lactones and Their Reactions 856
- Kazarian A. Ts., Martirosian G. T.* — Synthesis and Transformations of β, γ -Unsaturated Amines, XIV 861
- Vartanian S. H., Hakopian R. A., Salman R. A.* — The Chemistry of Unsaturated Compounds. The Preparation of Amines, Amides and Aminoesters of Tetrahydrofuran Series 869
- Hovsepian T. R., Petrossian A. S., Haroyan H. A.* — Guanidine Derivatives. XIV. 2-(4-Alkoxybenzyloxy)ethylguanidines and biguanides 876
- Dovlatian V. V., Avetissian F. A.* — Synthesis of Pesticides. 2-Chloro (alkoxy, methylmercapto)-4-alkyl (dialkyl) amino-6- α -cyan- α -methylethylamino-symmetricaltriazines 880

Short Communications

- Gevorkian A. A., Badanian Sh. O., Kazarian P. I.* — On the Cycloalkylation of bis-Chloromethylether with 1,3-Diene Hydrocarbons 886
- Margarian A. A., Manvellian M. G.* — EPR of Bivalent Manganese in Molten Synthetic Silica 890

Letters to the Editor

- Mkrtchyan T. G., Hovanesian K. T., Nalbandian A. B.* — On the Elementary Reaction of Hydrogen with Toluene 893
- Babayan H. G., Badanian V. E.* — A New Compound in the System $\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 895