

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (ղև. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (ղև. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ս. Գ. Ազբալյան, Վ. Ժ. Ազատյան (зам. главного редактора), А. Н. Акоюн, А. А. Ароян, Գ. Գ. Բաբայան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Թ. Վ. Կրմոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, А. А. Манташян, Л. Գ. Մելքոնյան, Վ. Մ. Տարայան, Գ. Թ. Տատևոսյան (глав. редактор), Ս. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127.1+542.971.3+546.11+546.27

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ
 АТОМОВ ВОДОРОДА НА ОКСИДИ БОРА

М. С. ХАЧАТРЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 5 IV 1972

В интервале 298—628°К изучена рекомбинация атомов водорода на кварце, покрытом окисью бора. Примененный метод позволяет определять коэффициенты гетерогенной рекомбинации путем определения относительных концентраций атомов. Определена роль гомогенной рекомбинации. Приводится выражение, позволяющее учитывать продольную диффузию рекомбинирующих частиц.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Как известно, влияние поверхности на цепные процессы в значительной мере определяется гетерогенной рекомбинацией активных центров. Поскольку цепной процесс в свою очередь может влиять на эффективность гетерогенной рекомбинации, то представляет интерес изучить рекомбинацию на данной поверхности при наличии и отсутствии цепного процесса в объеме.

В настоящей работе изучалась кинетика рекомбинации атомов H на оксиде бора методом ЭПР. Атомарный водород получался в высокочастотном разряде в струе смеси He и H₂. Скорость подачи этой смеси, содержащей около 1% H₂, в разряд поддерживалась постоянной во всех опытах данной серии. Из разряда струя газа через сопло поступала в кварцевый цилиндрический реакционный сосуд, конец которого проходил через резонатор спектрометра. Время реакции варьировалось путем изменения давления в зоне реакции при помощи выходного вентиля. Методика эксперимента более подробно описана ранее [1,2].

При такой методике в условиях, когда можно пренебречь продольной диффузией, изменение относительной концентрации атомарного водорода описывается выражением [3,4]:

$$\ln \frac{J}{P} = C - K_{\text{гет}} \cdot t, \quad (1)$$

где P — давление смеси;

J — относительная интенсивность линии в спектре атомов H;

C — постоянная в данной серии, равная $-\ln \frac{RT}{f_H^0}$;

f_H^0 — доля атомов Н после разряда;

$K_{\text{гет}}$ — константа скорости реакции (1).

$H \xrightarrow{H_2BO_2}$ гибель (1),

t — время реакции, рассчитываемое по уравнению

$$t = \frac{\pi d^2 \cdot l \cdot T_k}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} \cdot P = a \cdot P, \quad (II)$$

где d — диаметр сосуда; l — длина реакционной зоны сосуда;
 W — объемная скорость струи; T_k — комнатная температура,
 T — текущая температура, °К; P — давление, мм рт. ст.
 Очевидно, что при $W, T = \text{const}$

$$a = \frac{\pi d^2 \cdot l \cdot T_k}{W \cdot 760 \cdot 4 \cdot T} = \text{const}. \quad (III)$$

Согласно (I), $K_{\text{гет}}$ можно определить из линейной зависимости $\ln \frac{P}{J}$ от t или, согласно (II), от P .

Опыты проводились в интервале $295 + 628^\circ \text{ К}$. Давление в различных опытах варьировалось от 0,6 до 1,92 мм рт. ст. Время реакции $2,5 \cdot 10^{-2} - 1,9 \cdot 10^{-1}$ сек.

Во всех сериях опытов зависимость $\lg \frac{J}{P}$ от P носит линейный характер. Некоторые из этих прямых приведены на рисунке. Значения $K_{\text{гет}}$, рассчитанные из угловых коэффициентов прямых при различных температурах, представлены в таблице.

В этой же таблице приведены коэффициенты гетерогенной рекомбинации (γ), рассчитанные из величин $K_{\text{гет}}$ по следующей формуле [5]:

$$K_{\text{гет}} = \frac{\gamma \cdot v}{d}, \quad (IV)$$

где v — тепловая скорость частиц; d — диаметр сосуда, равный 1 см.

Средняя погрешность величины $K_{\text{гет}}$, рассчитанная методом наименьших квадратов, не превышает 4%.

Условием применения уравнения (1) является неравенство

$$\frac{K_{\text{гет}} \cdot D}{V^2} \ll 1, \quad (V)$$

где D — коэффициент диффузии; V — линейная скорость струи. Проверка выполнения условия (V) с использованием величин $K_{\text{гет}}$, приведенных в таблице, показывает, что роль продольной диффузии в наших опытах не существенна до 529° К . При 529 и 628° К и наимень-

ших скоростях струи, при которых роль диффузии наибольшая, поправка на продольную диффузию превышает 30%. Это значит, что приведенные в таблице значения $K_{\text{гет}}$ при этих температурах несколько занижены.

При учете продольной диффузии вместо (1) получаем

$$\frac{1}{t} \ln \frac{P}{[H]} \cdot \frac{10^{19}}{T} \cdot f_{II}^0 = K_{\text{гет}} - \frac{K_{\text{гет}}^2 \cdot D_0 \cdot 760}{P \cdot V^2} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5}, \quad (\text{VI})$$

где $[H]$ — концентрация атомов водорода в резонаторе; D_0 — коэфф. диффузии при нормальных условиях; T и T_0 — температура серий опытов и комнатная температура, соответственно.

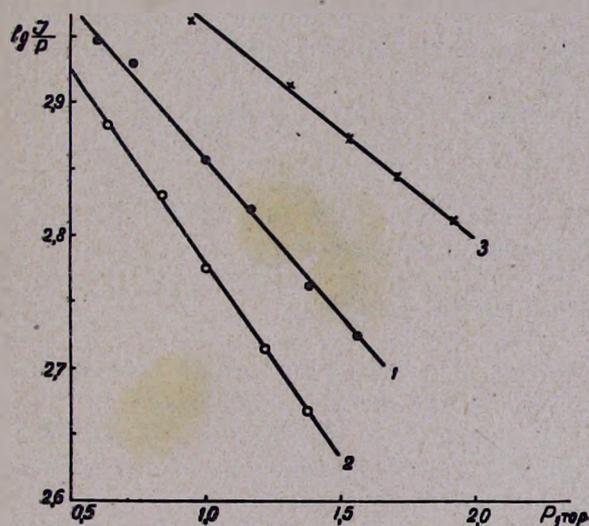


Таблица		
$T, ^\circ\text{K}$	$K, \text{сек}^{-1}$	γ
298,0	5,4	$2,2 \cdot 10^{-5}$
344,5	6,7	$2,5 \cdot 10^{-5}$
380,5	6,8	$2,4 \cdot 10^{-5}$
397,0	8,3	$2,9 \cdot 10^{-5}$
449,0	9,7	$3,1 \cdot 10^{-5}$
529,0	18,6	$4,1 \cdot 10^{-5}$
628,0	18,1	$5,0 \cdot 10^{-5}$

Рис. Зависимость $\lg \frac{J}{P}$ от P для трех температур:

1 — 298°; 2 — 397°K; 3 — 529°K. Прямые 2 и 3 сдвинуты по оси ординат на 0,1 и 0,4, соответственно.

Величина $K_{\text{гет}}$, рассчитанная по уравнению (VI), равна 22 сек^{-1} при 628°K вместо $18,1 \text{ сек}^{-1}$, приведенной в таблице. В отличие от (1), при использовании (VI) требуется знание абсолютных концентраций атомов водорода, что связано с неточностями. Уравнение (VI) можно записать в другом виде, в котором исключается абсолютная концентрация атомов водорода, однако содержащее разность экспериментально измеряемых величин в двух различных опытах. Поскольку в условиях нашего эксперимента эти величины близки, то их разность приводит к большой погрешности.

Благодаря использованию малых концентраций H и невысоких давлений роль реакции (2) незначительна, как это показывает проведенная



нами оценка с использованием известной [6] константы скорости реакции (2).

Полученные нами величины γ можно представить в следующем виде:

$$\gamma = 1,4 \cdot 10^{-4} \exp(-1200/RT). \quad (\text{VII})$$

Однако не исключено, что при изменении температуры меняется состояние поверхности сосуда. Поэтому представление (VII) в таком виде не строго. Этим, возможно, следует объяснить небольшое отклонение точек от прямой в координатах $\lg \gamma$ от $1/T$.

Как известно [7,8], ударное уширение атомов Н вызвано практически только столкновениями с парамагнитными частицами. В условиях наших опытов оно значительно меньше, чем уширение, обусловленное используемой в спектрометре ЭПР-2 частотой модуляции магнитного поля (975 Мгц). Поэтому при изменении концентрации атомов Н ширина линий практически не менялась.

Авторы выражают благодарность проф. А. С. Компаниецу за обсуждение работы.

ԲՈՐԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՋՐԱՄԵՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բորի օքսիդի վրա ատոմային ջրածնի ռեկոմբինացիայի կինետիկան 298—628°K ջերմաստիճանային տիրույթում:

Ատոմային ջրածնին ստացվել է հելիումի և H₂ շիթում բարձր հաճախականության պարպման միջոցով: ԷՊՌ մեթոդով չափված է ատոմների հարբերական կոնցենտրացիան:

Ներկայացված են տարբեր ջերմաստիճաններում ռեկոմբինացիայի արագության հաստատունի և էֆեկտիվության արժեքները:

Գնահատված են հոմոգեն ռեկոմբինացիայի և երկայնական դիֆուզիայի դերերը: Բերված հավասարման համաձայն դիֆուզիան կարելի է հաշվի առնել առանց դիֆուզիայի գործակիցն իմանալու անհրաժեշտության:

KINETICS OF HETEROGENIOUS RECOMBINATION OF HYDROGEN ATOMS ON BORIC OXIDE

M. S. KHACHATRIAN and V. V. AZATIAN

The recombination of hydrogen atoms has been studied at the temperature intervals 298—628° K a quartz reactor the walls of which were covered by boric oxide. The coefficients of heterogenous recombination has been determined using the experimentally measured relative concentrations of the atoms. The role of homogenous recombination has been evaluated. An expression is given taking into consideration the diffusion of recombined particles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
2. В. В. Азатян, ДАН СССР, 203, 137 (1972).
3. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б., Филиппов, Кин. и кат., 13, № 6, 1389 (1972).
4. В. В. Азатян, А. Н. Баратов, З. Г. Дзоценидзе, М. Д. Мусеридзе, Материалы III Всес. совещ. по тушению пожаров, М., 1972.
5. И. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
6. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
7. J. P. Wiltke, H. H. Dicke, Phys. Rev., 103, 620 (1956).
8. A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., 51, 5215 (1969).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЛЕННОЙ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ
И ТРЕТЬИМ ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

И. К. ШАХНАЗАРЯН, Т. М. ДАНГЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 X 1972

В реакторах, обработанных борной кислотой и реакцией, изучено влияние температуры на кинетику накопления радикалов HO_2 , перекиси водорода и воды в медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при общем давлении 500 тор. Замечена слабая зависимость кинетики процесса от диаметра реакционного сосуда. В сосудах, обработанных тетраборатом калия, зафиксирован лишь слабый сигнал ЭПР радикалов HO_2 , а перекись водорода обнаружена только в следах. В случае реактора, обработанного хлористым калием, радикалы HO_2 и перекись водорода не обнаружены.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

При изучении медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения были обнаружены большие концентрации радикалов HO_2 [1]. В работе [2] приведены экспериментальные результаты, полученные по совместному установлению кинетики накопления радикалов HO_2 , перекиси водорода и конечного продукта—паров воды при 550°C в зависимости от общего давления и состава реагирующей смеси. Представляло интерес изучить также влияние температуры на кинетические закономерности. С этой целью в настоящей работе с использованием методики, описанной в работе [2], исследовалась кинетика накопления промежуточных продуктов— HO_2 и H_2O_2 и конечного продукта—паров воды при 530 и 570°C . Кинетические кривые для указанных температур в случае смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при общем давлении 500 тор представлены на рис. 1 и 2. Как видно из этих рисунков, концентрации промежуточных продуктов достигают максимальных значений примерно при том же времени контакта, при котором скорость реакции наибольшая.

Из сравнения этих данных с результатами, полученными при 550°C (рис. 3), видно, что с понижением температуры время контакта, при котором концентрация промежуточных продуктов и скорость реакции максимальны, растет. Оно составляет 4—5 сек. при 570°C , 6—7 сек. при 550°C и достигают 17—18 сек. при 530°C . Из опытов следует также, что с повышением температуры максимальная скорость реакции и концентрация накопленных радикалов HO_2 возрастают. Максимальная кон-

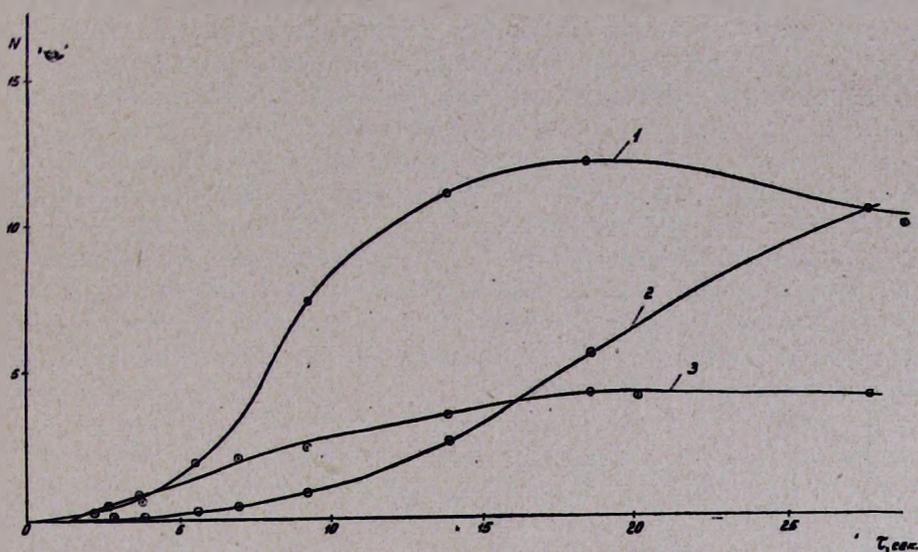


Рис. 1. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов HO_2 для смеси $2H_2 + O_2$ при общем давлении 500 тор и температуре 530°: 1— $[H_2O_2]=N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; 2— $[H_2O]=N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; 3— $[HO_2]=N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$ частиц/см³.

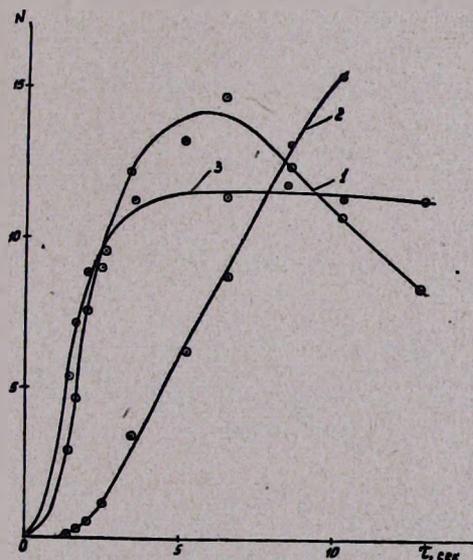


Рис. 2. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов HO_2 для смеси $2H_2 + O_2$ при общем давлении 500 тор и температуре 570°: 1— $[H_2O_2]=N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; 2— $[H_2O]=N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; 3— $[HO_2]=N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$ частиц/см³.

центрация перекиси водорода при 570° ($7 \cdot 10^{15}$ частиц/см³) оказалась ниже, чем при 550° ($8,3 \cdot 10^{15}$ частиц/см³), что связано с увеличением скорости гомогенного распада H_2O_2 при повышении температуры. Что касается данных при 530° , то в этом случае экспериментально определенная максимальная концентрация H_2O_2 ($6 \cdot 10^{15}$ частиц/см³), по-видимому, занижена. Это, по всей вероятности, связано с гетерогенным распадом перекиси водорода на обогреваемых подводящих коммуникациях (температура обогрева $100-120^\circ$). Такой распад имеет место всегда, однако при низкой температуре (530°) он более существенен из-за того, что время пребывания реагирующей смеси в подводящих коммуникациях в этом случае больше, чем при высоких температурах. Эффективная энергия активации, рассчитанная методом наименьших квадратов из логарифмической зависимости максимальной скорости окисления от $1/T$, оказалась равной ~ 33 ккал/моль.

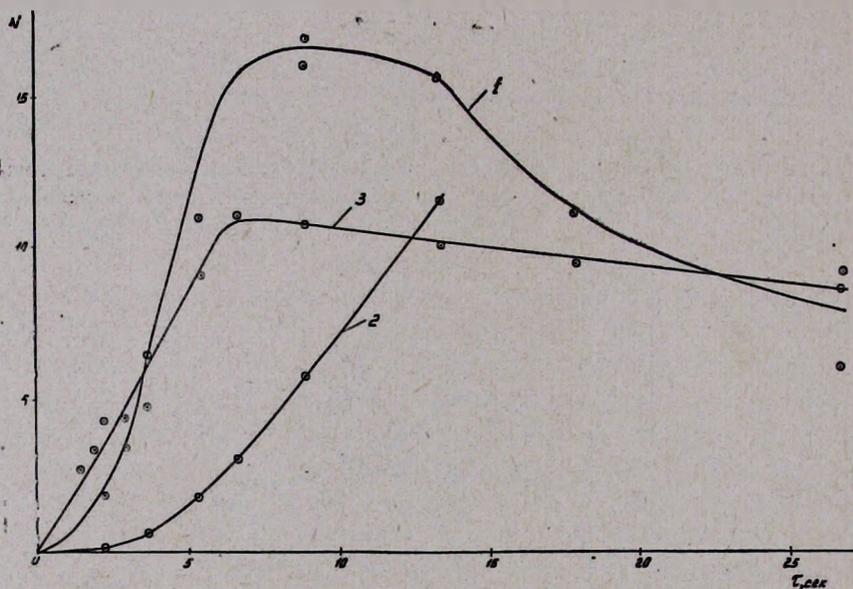


Рис. 3. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов HO_2 для смеси $2H_2 + O_2$ при общем давлении 500 тор и температуре 550° : 1 — $[H_2O_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; 2 — $[H_2O] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; 3 — $[HO_2] = N \cdot 4,82 \cdot 10^{12}$ частиц/см³.

Поскольку реакция медленного окисления водорода является экзотермической, можно было ожидать, что при высоких температурах будут сказываться эффекты, связанные с саморазогревом. В работе [3] указывалось, что при использовании смесей с высоким содержанием кислорода при больших скоростях превращения саморазогрев существенен при температурах выше $520-530^\circ$ в сосудах с диаметром 5,5 см. Чтобы установить роль саморазогрева в условиях нашего опыта ($T=550$ и 570° , $d=1,5$ см), был поставлен специальный опыт. Одна из термопар помещалась в кварцевый капилляр, установленный по центру реактора, а вторая

прилегал к реактору снаружи. Максимальная разность показаний термомпар оказалась при этом около 1° при 550° и не превышала 4° при 570° . В недавней работе [4] с помощью ЭВМ был рассчитан саморазогрев в медленной реакции в случае реакционного сосуда с диаметром 7,4 см, и он оказался довольно существенным. Однако это не противоречит нашим опытным данным, если учесть, что саморазогрев увеличивается пропорционально квадрату диаметра реакционного сосуда. Для выяснения влияния диаметра реакционного сосуда на протекание медленной реакции была изучена кинетика накопления радикалов HO_2 , перекиси водорода и воды для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при общем давлении 500 тор и $T = 550^\circ$ в случае реакционного сосуда с $d = 0,8$ см. Как показали опыты, максимальная скорость реакции и максимальные значения концентраций HO_2 и H_2O_2 оказались в этом случае немного меньше, чем в сосудах с диаметром 1,5 см [2] при тех же условиях, а соответствующее значение времени контакта практически не изменилось.

В работе [5] было показано, что скорость медленной реакции окисления водорода в сосудах, покрытых борной кислотой, при давлении 500 тор и $T = 500^\circ$ не обнаруживает зависимости от диаметра сосуда. Наблюдаемая нами при 550° небольшая зависимость скорости реакции от диаметра реакционного сосуда, по-видимому, связана с увеличением скорости гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной борной кислотой [6].

Вышеприведенные кинетические кривые накопления HO_2 , H_2O_2 и H_2O были получены в кварцевых сосудах, обработанных борной кислотой.

В сосудах, обработанных тетраборатом калия, с капилляром, покрытым борной кислотой, при давлении 500 тор и 570° в случае смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ был зафиксирован лишь слабый сигнал ЭПР радикалов HO_2 (на пороге чувствительности прибора), а перекись водорода была обнаружена только в следах. В сосудах, покрытых хлористым калием, с капилляром, обработанным борной кислотой, не удалось обнаружить ни радикалов HO_2 , ни перекиси водорода.

По всей видимости, существование двух типов медленной реакции в сосудах, покрытых борной кислотой, и в сосудах, обработанных солями [2, 5—7], связано с различным поведением ведущих центров—радикалов HO_2 и перекиси водорода на поверхностях, обработанных различными веществами.

ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ՋՐԱՇՆԻ
ԴԱՆԴԱՂ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Մ. ԴԱՆՂՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ և Ա. Բ. ԿԱԲԱՆԻՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բորաթթվով և ռեակցիայով մշակված ռեակտորներում 500 տոր ընդհանուր ճնշման տակ բոցավառման երկրորդ և երրորդ

սահմանների միջև $2H_2 + O_2$ խառնուրդի ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակ HO_2 ռադիկալների, ջրածնի գերօքսիդի և ջրի կուսակման կինետիկայի վրա: Նկատված է պրոցեսի կինետիկայի թույլ կախումը ռեակցիոն անոթի տրամագծից: Կալիումի տետրաբորատով մշակված անոթներում պրանցվել է HO_2 ռադիկալների էՊՌ-ի թույլ ազդանշան, իսկ ջրածնի գերօքսիդը հայտնաբերված է շնչին քանակներով: KCl -ով մշակված ռեակտորում HO_2 ռադիկալներ և ջրածնի գերօքսիդ չի հայտնաբերված:

KINETICS OF SLOW OXYDATION OF HYDROGEN BETWEEN THE SECOND AND THIRD INFLAMMATION LIMITS

I. R. SHAHNAZARIAN, T. M. DANGHIAN, G. A. SACHIAN and
A. B. NALBANDIAN

In reactors treated with boric acid and the reaction itself, the kinetics of accumulation of HO_2 free radicals, hydrogen peroxide and water has been studied at different temperatures during the slow reaction of $2H_2 + O_2$ mixtures at a total pressure of 500 mm Hg between the second and third inflammation limits. It has been found that the kinetics of the reaction are slightly influenced by the diameter of the reactions vessel. In reactors treated with potassium tetraborate proces of H_2O_2 and small amounts of HO_2 radicals are formed, while they are missing when the reactor is treated with potassium chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 185, 647 (1969); Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
2. И. К. Шахназарян, Т. М. Дангян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 543, (1972).
3. R. R. Baldwin, Jackson, Walker, Webster, Trans. Farad. Soc., 63, 1676 (1967).
4. K. K. Foo, C. H. Jang, Combustion and Flame., 17, 223 (1971).
5. R. R. Baldwin, L. Mayor, Trans. Farad. Soc., 56, 80 (1960).
6. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
7. A. H. Willbourn, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 185, 353, 369, 376 (1946); Lewis, von Elbe, Combustion, Flames and Explosion of gases (Acad. Press, New York, 1951).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛАМИ
 АЗОТА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В РЕАКТОРАХ,
 ОБРАБОТАННЫХ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ
 И БРОМИСТЫМ КАЛИЕМ

В. Т. МИНАСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

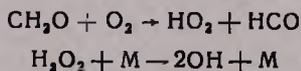
Поступило 23 V 1972

Исследована кинетика высокотемпературного инициированного окисления метана в кварцевых реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием. В первом случае образуются значительные количества промежуточных продуктов—формальдегида, метилового спирта и небольшие количества перекиси водорода; накопление идет с автоускорением. Во втором случае скорость максимальна практически с самого начала; максимальная концентрация формальдегида не меняется, в то время как концентрация метилового спирта заметно уменьшается. Перекись водорода при этих условиях не обнаружена.

Рис. 5, библиографических ссылок 10.

Влияние поверхности сосуда на окисление метана отмечалось целым рядом исследователей [1,2].

Например, Чемберлен и Уолш [3] в ходе изучения реакции при 500° в сосуде, обработанном PbO, обнаружили ингибирующее влияние последней, что отнесли за счет гибели ведущего радикала HO₂. Хор и Уолш [4] наблюдали значительное уменьшение скорости окисления при переходе от реактора, обработанного HF к реактору, обработанному PbO. Поверхности реакционного сосуда обрабатывались кислотами и солями металлов [5]. В первом случае окисление протекает автокаталитически, во втором—без вырожденного разветвления. Исследуя окисление метана в статической системе в реакторе, обработанном борной кислотой при 525°, Хор и Милн [6] отмечали важную роль радикалов OH и HO₂ и высказали предположение о следующих возможных реакциях разветвления:



Для выяснения влияния гибели радикалов на стенках реакционного сосуда, обработанного различными веществами, на реакцию окисления метана, последняя изучалась нами в реакторах, обработанных борной кислотой, на которых гибель радикалов мала, и бромистым калием, где гибель значительна [7].

Кинетика окисления метана в реакторе, обработанном
 борной кислотой

Реакция велась при атмосферном давлении в присутствии 0,1% окислов азота на струевой установке в кварцевом реакторе, заполненном

кварцевой насадкой, в интервале 586—722°. Температура измерялась подвижной хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в узком тонкостенном капилляре, помещенном вдоль оси реактора длиной 179 мм, диаметром 20 мм и свободным объемом 8 мл.

Формальдегид анализировался гидроксиламиновым методом, перекись водорода—с применением титанового реактива на ФЭК-е, СО и СО₂—оптико-акустическим газоанализатором типа ОА—2109 и ОА—2209, соответственно. Анализ Н₂ и расход СН₄ проводился хроматографически на колонке длиной 2 м и диаметром 4 мм, наполненной силикагелем. Скорость газа-носителя азота 35 мл/мин, температура колонки 25°. Детектор—катарометр. Для определения метилового спирта использовалась колонка длиной 4 м, содержащая хромосорб W, обработанный полиэтиленгликолем с молекулярным весом 3000. Детектор—пламенно-ионизационный, скорость потока Н₂ 36 мл/мин.

Для получения воспроизводимых данных реактор обрабатывался реакцией в течение нескольких дней при 650°. В дальнейшем воспроизводимость оставалась хорошей, хотя и требовалась ежедневная обработка реакцией в течение 1,5 часа при температуре реакции. Для окисления использовался метан 99%-ной чистоты. Метано-воздушная смесь подавалась в отношении 1:2. Кинетика изучена при 586, 628, 653, 680, 702 и 722°. В продуктах реакции обнаружены промежуточные продукты—СН₂О, СН₃ОН, Н₂О₂ и конечные—СО, Н₂ и СО₂.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, полученные при 680°. По оси абсцисс отложено время контакта, по оси ординат—количества образующихся продуктов в процентах от исходного метана. Как видим, накопление промежуточных продуктов протекает с автоускорением, с одновременным достижением максимальных значений. Наибольший выход формальдегида составляет 1,9, метилового спирта—1,42%. Перекись водорода составляет сотые доли процента. Наличие последней было показано также с помощью ТСХ. С увеличением времени контакта количества СО, СО₂ и Н₂ растут, причем выход СО₂ становится доступным анализу, когда СО достигает заметных концентраций. По мере роста температуры вид кинетических кривых сохраняется прежним, однако, наблюдается изменение выходов образующихся продуктов (рис 2). Так, концентрация формальдегида с повышением температуры от 586 до 680° растет от 1,3 до 1,9% с последующей тенденцией к понижению. Максимальный выход продукта смещается в сторону малых времен контакта. Количество метилового спирта в том же температурном интервале растет от 0,8 до 1,44%, а затем падает вдвое. Показанная на рис. 3 (кр. 1) зависимость отношения максимальных значений метилового спирта к формальдегиду от температуры в 2 раза выше, чем полученные в реакторе, обработанном тетраборатом калия [8]. Концентрация перекиси водорода в изученном температурном интервале по мере роста температуры убывает от $4 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ % от исходного метана. Малые выходы перекиси водорода связаны с присутствием в реагирующей смеси 0,1% окислов

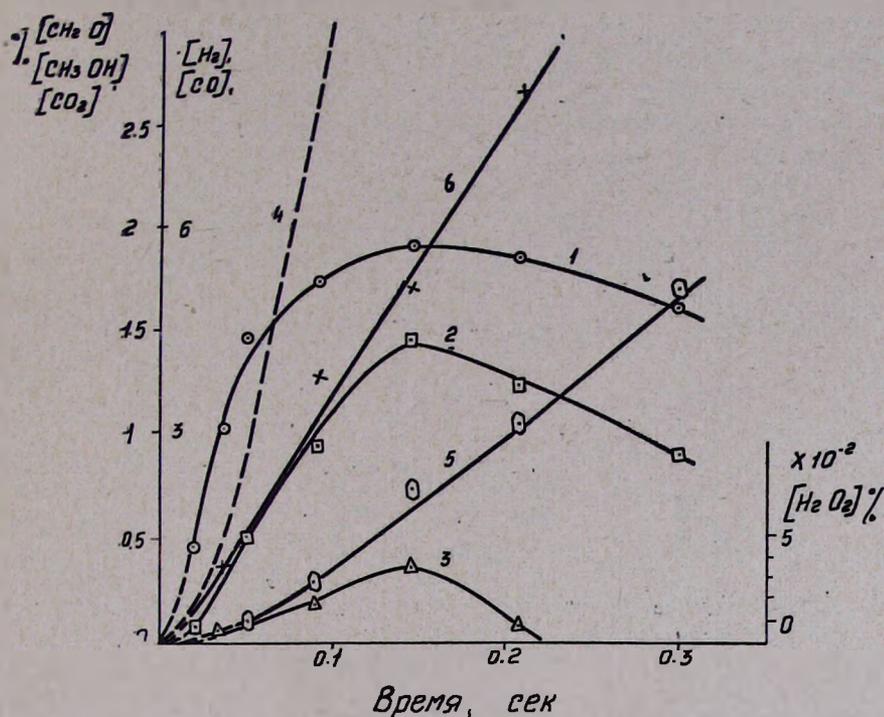


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида (1), метилового спирта (2), перекиси водорода (3), окиси углерода (4), двуокиси углерода (5), водорода (6) в реакторе, обработанном борной кислотой при 680°.

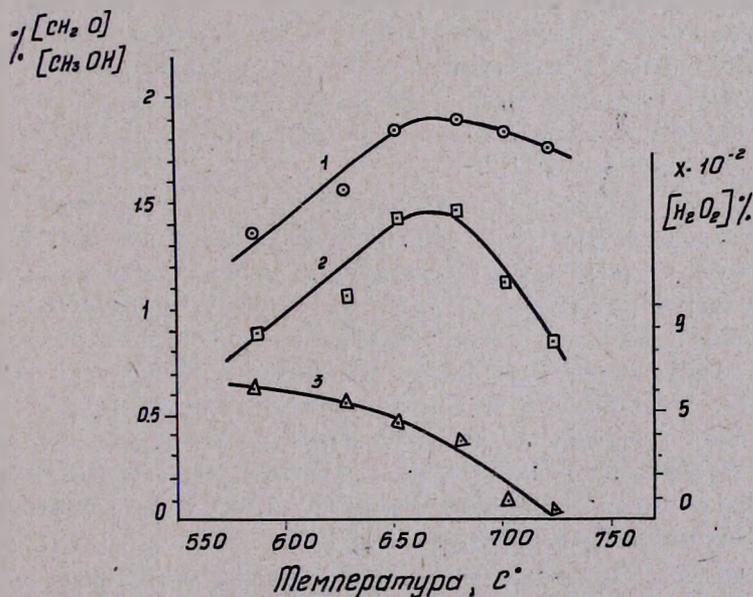


Рис. 2. Зависимость максимальных выходов формальдегида (1), метилового спирта (2) и перекиси водорода (3) от температуры в реакторе, обработанном борной кислотой.

азота [9]. Эти данные подтверждаются и нашими опытами, в которых с уменьшением содержания NO в 4 раза выход перекиси водорода возрастал почти в 1,5 раза. Накопление конечных продуктов—CO, H₂, CO₂ растет с повышением температуры, смещаясь в сторону более низких времен контакта.

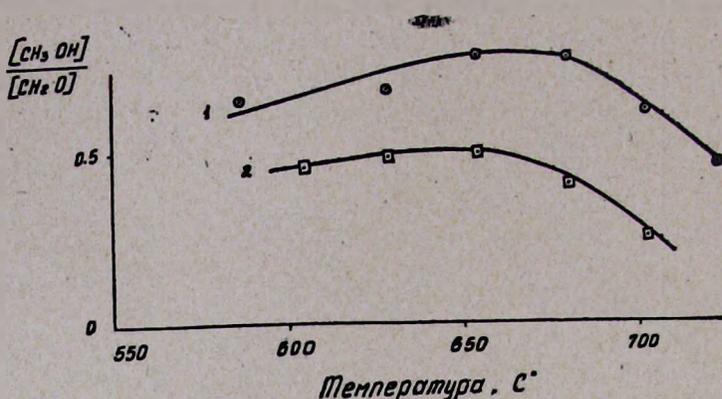


Рис. 3. Зависимость отношения максимальных выходов метилового спирта и формальдегида от температуры в реакторе, обработанном борной кислотой (1) и бромистым калием (2).

Кинетика окисления метана в реакторе, обработанном бромистым калием

Кварцевый реактор и насадка были обработаны 10%-ым раствором бромистого калия, а затем реакцией в течение нескольких дней. В дальнейшем, при проведении ежедневных опытов, реактор требовал обработки в течение нескольких часов, после чего воспроизводимость оставалась удовлетворительной. Реакция велась при 604, 628, 653, 680, 697° и составе метано-воздушной смеси 1:2.

Детальное сравнение кривых накопления промежуточных продуктов, полученных в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием, показывает существенную разницу между ними. Если в реакторе, обработанном борной кислотой, скорость накопления достигает максимального значения после некоторого времени, т. е. реакция протекает с самоускорением—в продуктах реакции обнаружена H₂O₂,—то в реакторе, обработанном бромистым калием, скорость максимальна с самого начала реакции, но перекиси водорода обнаружить не удалось (рис. 4). Этого можно было ожидать, учитывая результаты по высокотемпературному окислению формальдегида в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием [7, 10].

Из рис. 5 видно, что с ростом температуры выход формальдегида растет, достигая максимального значения—1,8%, а метилового спирта только 0,74% в расчете на исходный метан. Соотношение максимальных концентраций формальдегида и метилового спирта (рис. 3, кр. 2) подоб-

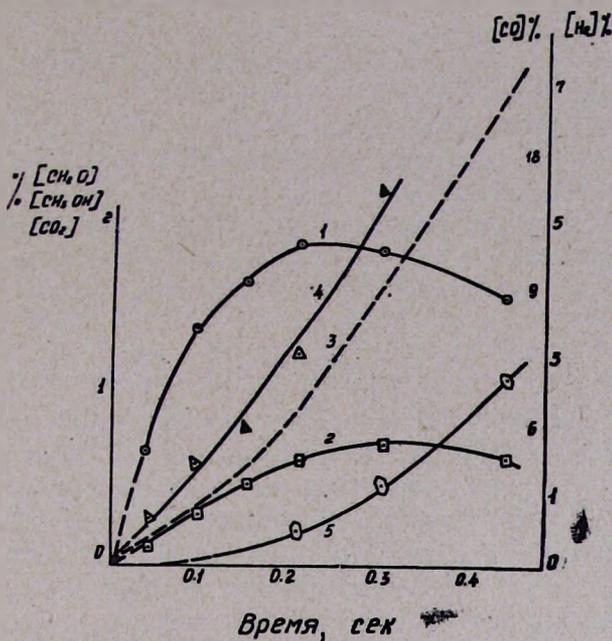


Рис. 4. Кинетика накопления формальдегида (1), метилового спирта (2), окиси углерода (3), двуокиси углерода (4), водорода (5) в реакторе, обработанном бромистым калием при 680°.

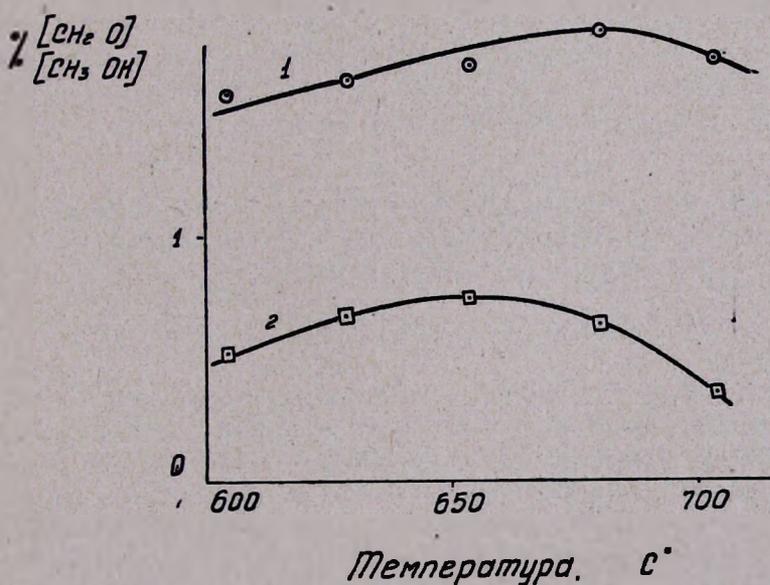
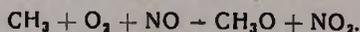


Рис. 5. Зависимость максимальных выходов формальдегида (1) и метилового спирта (2) от температуры в реакторе, обработанном бромистым калием.

но тому, что имеет место в реакторе, обработанном тетраборатом калия [8].

При переходе от 600 к 680° наблюдается незначительное изменение концентрации метилового спирта и только при 700°—спад до 0,35%. Кривые накопления CO , H_2 и CO_2 и расхода CH_4 подобны соответствующим кривым, полученным в реакторе, обработанном борной кислотой, однако выходы этих продуктов ниже.

Значительное отличие абсолютных выходов метилового спирта в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием, возможно, связано с взаимодействием метильных радикалов с NO по реакции



Действительно, в опытах с меньшим содержанием инициатора, в реакторе, обработанном борной кислотой, выход метилового спирта резко падает (\sim в 3 раза) при незначительном изменении концентрации формальдегида. Очевидно, что в одинаковых условиях стационарные концентрации радикалов, в том числе и радикалов CH_3 , должны быть выше, чем в реакторе, обработанном бромистым калием. Уменьшение количеств образующихся окиси и двуокиси углерода в реакторе, обработанном бромистым калием, наряду со значительным выходом формальдегида, позволяет говорить о предпочтительном выборе такой обработки с целью более селективного окисления метана в формальдегид. Таким образом, полученные результаты еще раз свидетельствуют о значительном влиянии поверхности на кинетику окисления метана.

Большая или меньшая гибель радикалов приводит к заметному изменению кривых накопления как промежуточных, так и конечных продуктов. Подбором соответствующей поверхности реакционного сосуда можно регулировать направление реакции окисления.

**ԲՐՈՄԻԹՎՈՎ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԲՐՈՄԻԴՈՎ ՄՇԱԿՎԱՍԾ ԱՆՈՒՆԵՐՈՒՄ
ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՍԾ ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻՍՅՈՒՆԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոտի օքսիդներով հարուցված մեթանի օքսիդացման ռեակցիան բրոմթթվով և կալիումի բրոմիդով մշակված անոթներում 586—720°-ում: Հայտնաբերվել են միջանկյալ նյութեր՝ մրջնալոգեհիդ, մեթանոլ և ջրածնի գերօքսիդ, և վերջանյութեր՝ ածխածնի մոնօքսիդ և երկօքսիդ և ջրածին: Բրոմթթվով մշակված անոթում առաջանում են նշանակալի քանակով մրջնալոգեհիդ և մեթանոլ և տոկոսի հարյուրերորդականի չափով՝ ջրածնի գերօքսիդ: Ռեակցիայի ջերմաստիճանի բարձրանալու հետ մրջնալոգեհիդի և մեթանոլի քանակներն սկզբում ավելանում են, ապա նվազում: Կալիումի բրոմիդով մշակված անոթում, նշված պայմաններում ջրածնի գեր-

արսիղ շահատնարերվեց, մրջնալղեհիդի առավելագույն կոնցենտրացիան չի ունենում, իսկ մեթանոլինը նվազեց 2,2 անգամ, որը բացատրվում է այդ մակերեսի վրա ուղիկալնների մահանալով:

THE STUDY OF KINETICS OF METHANE OXIDATION REACTION INITIATED BY NITROGEN OXIDE IN VESSELS TREATED WITH BORIC ACID AND POTASSIUM BROMIDE

V. T. MINASSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of high temperature initiated methane oxidation in reactors treated with boric acid and potassium bromide has been studied. In the first case considerable quantities of formaldehyde, methyl alcohol and small quantities of hydrogen peroxide are formed. The accumulation occurs with autoacceleration. In the second case the rate is maximal from the beginning. The maximal concentration of formaldehyde is not changed, while the methyl alcohol concentration is noticeably decreased. No hydrogen peroxide is obtained under these conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. S. Y. Mintoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reaction, Butterworth, 1962.
3. G. H. M. Chamberlain, A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. A215, 175 (1952).
4. D. E. Hoare, A. D. Walsh, 5-th Symposium on Combustion (Intern.), London, 1955, p. 467—474.
5. D. E. Cheaney, D. A. Davls, 7-th Symposium on Combustion (Intern.), Butterworth, London 1959, p. 183.
6. D. E. Hoare, Milne, Frans. Far. Soc., 63, № 1, 101 (1967).
7. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, № 1, 123, (1970).
8. А. В. Кармилова, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1956.
9. Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, А. В. Кармилова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖПХ, 32, 1132 (1954).
10. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 11, 1115 (1970).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ В СТРУЕ МЕТОДОМ ЭПР

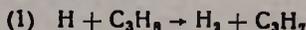
Ф. А. ГРИГОРЯН

Институт химической физики АН СССР (Москва)

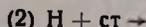
Поступило 25 V 1972

Разработана методика измерения констант скорости элементарных реакций типа $A + B \rightarrow A + \text{ст} \rightarrow$ (где A — атом или радикал и B — молекула) в струе методом ЭПР.

При постоянном расходе A и B варьированием давления в реакторе регистрируется спектр ЭПР атомов A . По этой методике в температурном интервале 298—350° К были измерены константы скорости реакций



и



По ней можно измерять константу гетерогенной рекомбинации атомов в присутствии вещества B , если даже B изменяет поверхность.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Известно большое количество работ [1,2,3,4], посвященных изучению кинетики элементарных реакций типа $A + B + M \rightarrow$ и $A + B \rightarrow$ (где A — атом, B и M — молекулы), протекающих в струе, с применением метода ЭПР.

Во многих известных нам работах пользовались методикой, описанной в работе [3]. Помимо основной реакции, когда к атомам A подаются молекулы B , исследуется еще рекомбинация атомов A , когда вместо B подается равное количество инертного газа.

В настоящей работе предлагается методика исследования методом ЭПР кинетики элементарных реакций в струе для реакций типа



Уравнение кинетики расхода атомов A при большом избытке B над атомарным A имеет следующий вид [5]:

$$D \frac{d^2(A)}{dx^2} - V \frac{d(A)}{dx} - [k(B) + k_2] (A) = 0, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии атомов A в струе инертного газа; (A) , (B) — концентрации атомов A и молекул B ; x — продольная координата; V — скорость струи.

А и В сильно разбавлены инертным газом, так что гомогенной рекомбинацией атомов А можно пренебречь.

Интегрируя уравнение (1) при граничных условиях

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad (A) = (A)_0 \\ x = \infty & \quad (A) = 0, \end{aligned}$$

получаем

$$A = A_0 \exp - \frac{xV}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4k^*D}{V^2}} - 1 \right), \quad (2)$$

где $k^* = k(B) + k_2$ [5].

Таким образом, концентрация атомов при данной температуре есть функция от параметров

$$A = \varphi(A_0, V, x, B, k, k_2, D).$$

1. При незначительной диффузии, варьируя количеством В, оставляя постоянными остальные параметры, получаем

$$\ln \frac{(A)_1}{(A)} = k \Delta(B) \frac{x}{V}, \quad (3)$$

где $(A)_1$ —концентрация атомов А, когда $(B) = (B)_1$, $\Delta(B) = (B) - (B)_1$ [14].

Уравнение (3) применимо при условии $(B) \gg (A)$, а также $\frac{k^*D}{V^2} \ll 1$. При учете продольной диффузии [4] вместо уравнения (3)

получаем следующее выражение:

$$\frac{1}{\Delta B} \ln \frac{(A)_1}{(A)} = k \frac{x}{V} - \frac{k^2}{V^3} Dx [(B) + (B)_1]. \quad (4)$$

Предполагается, что атомы А расходуются в основном по реакции (1).

Уравнение (4) отличается от уравнения, приведенного в работе [4], тем, что вместо $(A)^\circ$ стоит (A) , $((A)^\circ$ —концентрация, когда вместо В подается равное количество инертного газа), а вместо $(B) - \Delta(B)$ в левой и $(B) + (B)_1$ —в правой части уравнения.

2. При незначительной диффузии, варьируя давлением в реакционном сосуде, оставляя постоянным расход (A) и (B) , т. е.

$$T, \frac{(A)_0}{p}, \frac{(B)_0}{p}, V \cdot p, x = \text{const},$$

будем иметь

$$\ln \frac{(A)}{p} = \ln \frac{(A)_0}{p} - kap^2 - kbp, \quad (5)$$

где $a = \frac{(B)x}{p^2V}$ и $b = \frac{x}{V \cdot p}$ —постоянные величины. k и k_2 можно отыскивать методом наименьших [11] или средних квадратов [12], как параметры квадратичной функции

$$y = \alpha p^2 + \beta p + \gamma.$$

Для быстрых реакций $k(B) \gg k_2$ можно написать

$$\ln \frac{(A)}{p} = \ln \frac{(A)_0}{p} - k\alpha p^2 \quad (6)$$

Уравнение (5) для удобного графического отображения целесообразнее видоизменить следующим образом:

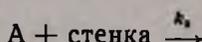
$$\frac{\ln \frac{(A)_1 p}{(A)_1 p_1}}{p - p_1} = k\alpha (p + p_1) + k_2 b \quad (7)$$

$(A)_1$ — концентрация атомов A при давлении p_1 .

Во всех уравнениях вместо (A) можно подставить его относительное значение.

Уравнения, аналогичные (3), (4) и (6), можно получить для реакции типа $A + B + M \rightarrow$

Для реакции типа



с учетом диффузии, получим

$$\frac{\ln \frac{(A) p_1}{(A)_1 p}}{p - p_1} = -k_2 b + k_2^2 D_0 c (p + p_1), \quad (8)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при давлении $p_0 = 760$ мм рт. ст.;

$c = \frac{p_0 x}{p^3 V^2}$ — постоянная величина.

Без учета диффузии с варьированием расхода при постоянном давлении, т. е. когда $x, (A)_0 = \text{const}$, уравнение имеет следующий вид:

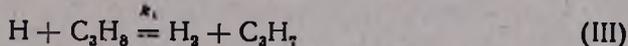
$$\ln(A) = \ln(A)_0 - k_2 \frac{x}{V} \quad (9)$$

Применение этого уравнения особенно целесообразно в тех случаях, когда давление нужно оставить постоянным, например, для атомов кислорода, азота. Варьированием давления в работах [6, 7] были исследованы рекомбинации атомов кислорода и водорода без учета диффузии.

Экспериментальная часть

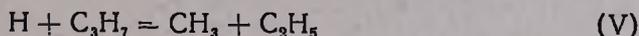
Предлагаемой методикой была изучена кинетика реакции атомарного водорода с пропаном с применением метода ЭПР. Атомарный водород получался в струе смеси H_2 и He при помощи высокочастотного разряда. Из зоны разряда газ через сопло поступал в зону реакции, куда через боковое сопло вводился пропан. Конец реакционной трубки прохо-

дил через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР ГМ ИОХ, над которым помещалась электрочечь. Аппаратура и ход опытов более подробно описаны в [6, 7, 13]. Варьируя давление в реакционном сосуде, измеряли относительные концентрации атомов Н спектрометром ЭПР. В условиях малой продольной диффузии атомов Н кинетика реакции



описывается уравнением (5), где (В)—концентрация пропана.

В работах [4, 8, 9, 10] показано, что при малых давлениях за реакцией (III) следуют быстрые реакции



так что на каждую прореагировавшую молекулу пропана расходуется 6 атомов Н и, следовательно, в уравнении (6)

$$k = 6k_1.$$

Объемная скорость газов, соответствующая нормальным условиям, поддерживалась постоянной в каждой серии опытов.

В наших опытах мольная доля атомов Н на входе в реактор оставалась постоянной, т. е. выполнялось условие $\frac{(H)_0}{p} = \text{const}$. Давление варьировалось изменением скорости откачки выходным краном. Чтобы убедиться, что $(H)_0 = \text{const} \cdot p$ в зоне $x = 0$, была измерена концентрация в зависимости от давления. На рис. 1 показана зависимость $(H)^0$ от p . Было показано, что зависимостью ширины линии спектров атома Н от давления в наших опытах можно пренебречь.

Давление газа измерялось в зоне реакции с точностью 0,003 мм рт. ст. при помощи мембранного манометра. Давление измерялось также в секции разряда, где оно было на 6—7 мм рт. ст. выше, чем перед зоной реакции. Измерения показали, что перепадом давления в реакционном сосуде можно пренебречь. Скорости потоков газов измерялись реометрами. С целью уменьшения рекомбинации кварцевый сосуд был обработан плавиковой кислотой [7]. Смесь водорода с гелием и пропан подавались из газометров. Смесь пропана с гелием при 360° К подавалась из колб через магнитный клапан. Содержание Н₂ в смеси, подаваемой в разряд, составляло 0,5%. Количество пропана превышало количество атомарного водорода в 6—8 раз. Зона постоянной температуры намного длиннее участка падения температуры. В наших расчетах было использовано уравнение (5).

На рис. 2 показана зависимость (H) от давления для реакции водорода с пропаном. На рис. 3 отражена зависимость $\frac{\ln \frac{(H)p_1}{(H)_1 p}}{p - p_1}$ от $p + p_1$. В хорошем согласии с уравнением (7) зависимость имеет прямолинейный характер. Из наклона прямых была рассчитана константа скорости k_1 реакции (III). Из отрезков, отсекаемых на оси ординат этими прямыми, было определено значение константы гетерогенной рекомбинации в присутствии пропана.

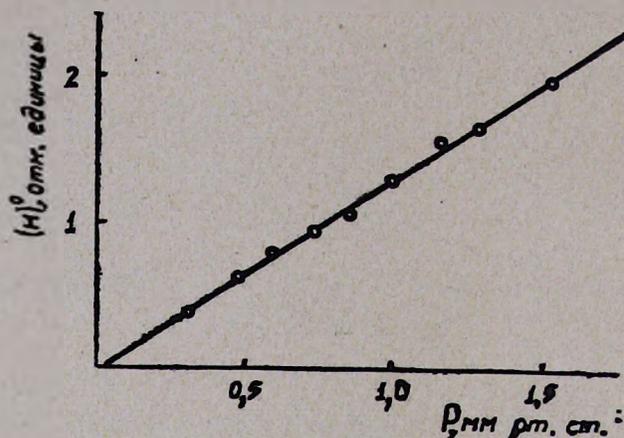


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации водорода от общего давления.

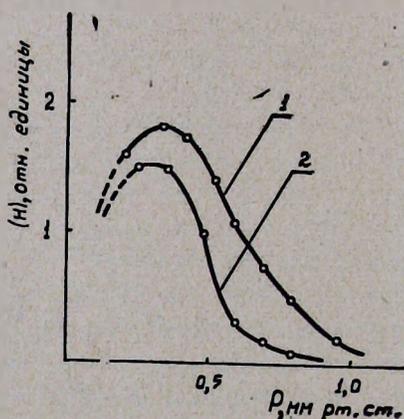


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации водорода (H) от общего давления P в зоне резонатора: 1 — 300; 2 — 360°K.

Для сравнения k_1 была определена также по другой известной методике, описанной в работах [1—4]. В таблице эти значения обозначены через k'_1 .

В этой методике уменьшение концентрации атомов водорода регистрировалось как при подаче в реактор пропана, так и при подаче равного ему количества гелия.

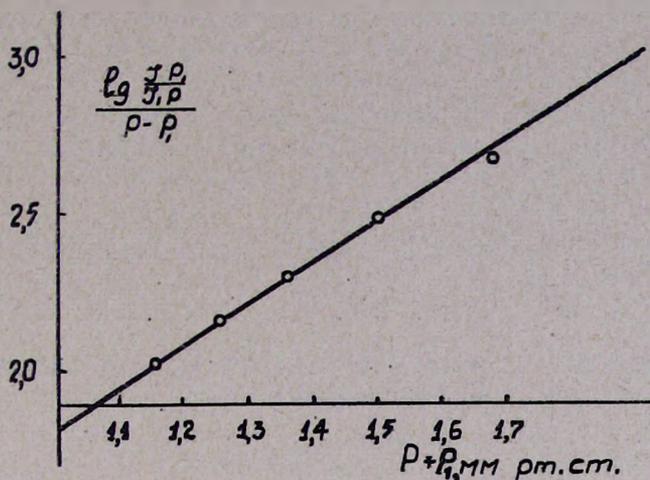


Рис. 3. Зависимость $\frac{\lg \frac{I_{P_1}}{I_1 P}}{P - P_1}$ от $P + P_1$ при 300°K. I — интенсивность линии ЭПР спектра атомов водорода.

Как видно из таблицы, константы скорости реакций, определенные по нашей методике, совпадают с константами, определенными по известной методике [3]. Эти результаты согласуются также с литературными данными [4,9]. При высоких температурах, когда $k_2 \ll k$ (C_3H_8), для расчета использовалось уравнение (6). Из зависимости $\ln \frac{(H)}{p}$ и p^2 была рассчитана k . Полученная величина отличалась от значения, рассчитанного по уравнению (5) на 30% при 295 и 300°K и на 10% при 360°K, что и следовало ожидать, т. к. при низких температурах величина k_2 сравнима с величиной k (RH).

Таблица

Температура, °K	$k_1 \cdot 10^{15}$, см ³ /молек·сек	$k_1' \cdot 10^{15}$, см ³ /молек·сек	k_2 , 1/сек
295	1,00	1,10	0,9
300	1,20	1,25	1,1
360	7,40	7,45	27,0

Предложенная нами методика дает возможность изучить кинетику и определить константы всех реакций, для которых применима общеизвестная методика Clyne и Trush [3].

Преимуществом методики является легкость выполнения (нет необходимости каждый раз подавать то гелий, то молекулярное вещество), быстрота оценки результатов, а также и то, что помимо определения константы скорости изучаемой реакции, определяется и константа гетерогенной рекомбинации атомов А, причем в отличие от других методов, k_1 измеряется в присутствии реагирующего вещества М. Наконец, важным преимуществом является то, что ею можно исследовать кинетику реакций, для которых константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов А в присутствии В отличается от константы в присутствии инертного газа.

Выражаю свою искреннюю благодарность А. М. Чайкину за ценные замечания.

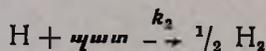
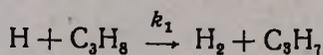
ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ ՇԻԹՈՒՄ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴԻԿԱ

Յ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակված է էՊՌ մեթոդով շիթում $A+B \rightarrow k A + \text{պատ} \rightarrow$ (որտեղ A -ն՝ ատոմ է կամ ռադիկալ, B -ն՝ մոլեկուլ) տիպի տարրական ռեակցիաների արագության հաստատունների որոշման մեթոդիկա:

A -ի և B -ի հաստատուն ծախսի պայմաններում ռեակտորում ճնշումը փոխելով գրանցվում է A ատոմների էՊՌ սպեկտրը: Այդ շափումների և դուրս բերված հավասարումների օգնությամբ որոշվում են տարրական ռեակցիաների արագության հաստատունները:

Այս մեթոդիկայով $298-350^\circ\text{K}$ շերմաստիճանային միջակայքում շափված են



ռեակցիաների արագության հաստատունները:

THE APPLICATION OF ESR METHOD FOR THE STUDY OF THE KINETICS OF ELEMENTARY REACTIONS IN FLOW SYSTEMS

F. H. GRIGORYAN

By recording the ESR spectrum of atoms of free radicals in flow systems rate constants of the reactions $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$, and $\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$: are determined for the temperature interval $298-350^\circ\text{K}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Westenberg, N. De-Naas, J. Chem. Phys, 46, 490 (1967).
2. A. A. Westenberg, N. De-Naas, Proc. Roy. Soc., A 302, 311 (1967).
3. M. A. Clyne, B. A. Trush. Proc. Roy. Soc., A 275, 599 (1963).
4. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, М. М. Хачатрян, Кин. и мат., 12, 5 (1971).
5. В. Н. Кондратьев, Определение констант скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», 1971.
6. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, Л. Б. Романович, Кин. и мат., 9, 1188 (1968).
7. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филипов, Кинт. и мат., 6, (1972).
8. H. A. Kazmi, R. J. Difendorf, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., 41, 690 (1963).
9. H. A. Kazmi, L. S. Le Roy, Canad. S. Chem., 42, 1145 (1964).
10. H. S. Schiff, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., 29, 1 (1951).
11. Л. З. Рудинский, Математическая обработка результатов эксперимента, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 63.
12. Б. П. Демидович, И. А. Марон, Э. З. Шувилова, Численные методы анализа, Изд. «Наука», М., 1967.
13. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, ДАН СССР, 184, 625 (1969).
14. Э. Н. Саркисян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1969.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.248+542.941/942+542.945.28+541.8

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА
 ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНА ИЗ АЗОТНО-
 -СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. I.

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН, О. А. АДЖЕМЯН
 и Д. Р. АНДРЕАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VI 1972

Изучена кинетика восстановления селена из азотно-серноокислых растворов сернисто-азотной газовой смесью. Показан эквивалентный характер восстановления нитрат- и окисления сульфит-ионов. На основании экспериментальных данных и обсуждения вероятных взаимодействий, происходящих в растворе, сделано предположение, что восстановление селена происходит при низких рН вследствие изменения окислительно-восстановительных потенциалов как $E_{\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}}$, так и $E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}$ с перевесом для селена.

Рис. 3, библи. ссылок 8.

Основным сырьем для получения селена и теллура являются шламы серноокислотного и целлюлозно-бумажного производства. Принятая технология получения технического селена и теллура из шламов, вследствие колебания их содержания (2,5—60%), имеет комбинированный характер и состоит из пирометаллургического и гидрометаллургического этапов [1,2].

При комплексной гидрометаллургической переработке производственных пылей медно-химических предприятий [3] кек вторично подвергается обработке с целью извлечения селена и теллура в азотно-серноокислый раствор.

Низкая концентрация селена и теллура, наличие ощутимых количеств катионов переменной валентности, среда, имеющая скислительный характер,—все это обуславливает неприемлемость существующих технологических режимов для восстановления селена и теллура из азотно-серноокислых растворов.

В настоящей работе исследовано влияние концентрации сернистого газа на процесс восстановления селена из азотно-серноокислых растворов.

Экспериментальная часть

Восстановление селена проводилось с помощью искусственно приготовленных сернисто-азотных газовых смесей в реакторе барботажного типа, снабженного рубашкой для сохранения изотермичности процесса.

Концентрация нитрат-ионов определялась перманганатометрически, сульфат-иона—весовым методом [4], сернистый газ—методом анализа, основанном на взаимодействии сернистого газа с йодом [5].

Изучение влияния концентрации сернистого газа на кинетику восстановления селена во всех сериях опытов проводилось в идентичных условиях: начальная концентрация азотной кислоты 1,916 М, рН раствора—0,5, температура 20° .

На основании данных изменения скорости восстановления селена из азотно-серпокислых растворов в зависимости от концентрации сернистого газа построен график (рис. 1). Полученные кривые типичны для реакций, происходящих по ионно-радикальному механизму.

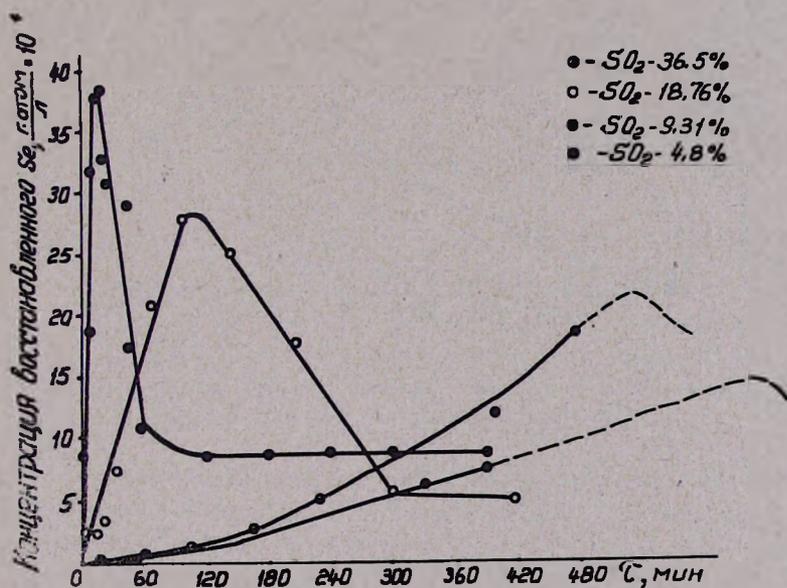


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления селена от концентрации сернистого газа.

На кривых наблюдается явно выраженный индукционный период реакции восстановления, который резко сокращается с увеличением концентрации сернистого газа. Кривые характеризуются наличием максимума значения скорости восстановления селена, причем с увеличением концентрации сернистого газа значение этих максимумов увеличивается.

Окисление сульфит-ионов кислородом имеет каталитический характер и в определенных условиях может стимулироваться присутствием некоторых катионов переменной валентности или фотохимическим воздействием. Обсуждение экспериментальных данных механизма окисления

сернистого газа кислородом Габером и др. [6] привело к заключению, что этот процесс имеет цепной характер, идущий через радикал-ион SO_3^* , образовавшийся или в результате каталитического действия ионов переменной валентности, или фотохимического действия.

В данном случае при отсутствии кислорода в газовой смеси наблюдаемое увеличение концентрации сульфат-ионов происходит за счет частичного восстановления нитрат-ионов [7].

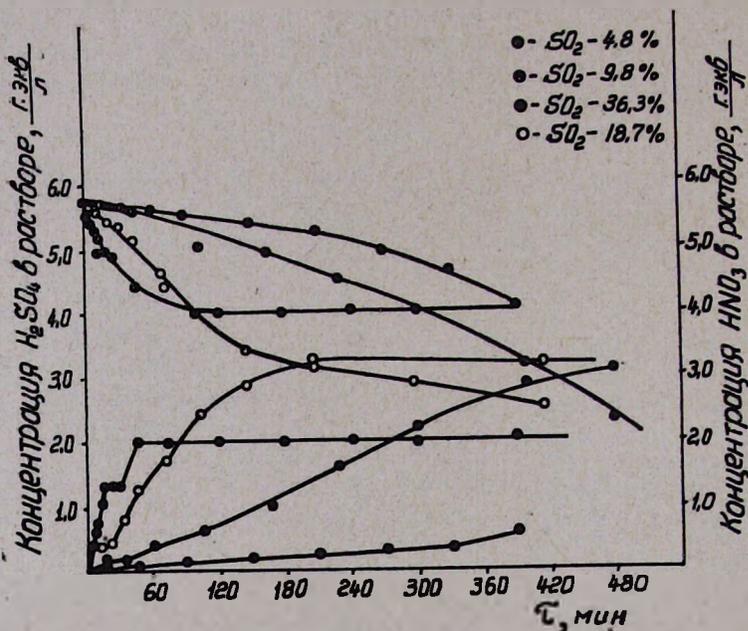


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации серной и азотной кислот от концентрации сернистого газа.

На основании экспериментальных данных построен график зависимости изменения концентрации серной и азотной кислот от концентрации сернистого газа (рис. 2). Как видим, изменение концентрации серной и азотной кислот происходит в строго эквивалентном отношении. Этот факт подтверждает отсутствие каких-либо других факторов, влияющих на процесс окисления сульфит-ионов.

Была изучена динамика изменения рН растворов в процессе восстановления селена (рис. 3).

Обсуждение результатов

Если сопоставить результаты изменения скорости восстановления селена с изменением рН среды, то наблюдается совпадение активного периода восстановления селена с периодом интенсивного уменьшения рН среды (рис. 1 и 3). Эта закономерность сохраняется при всех концентра-

циях сернистого газа в процессе восстановления. Более того, с увеличением концентрации сернистого газа этот период уменьшается.

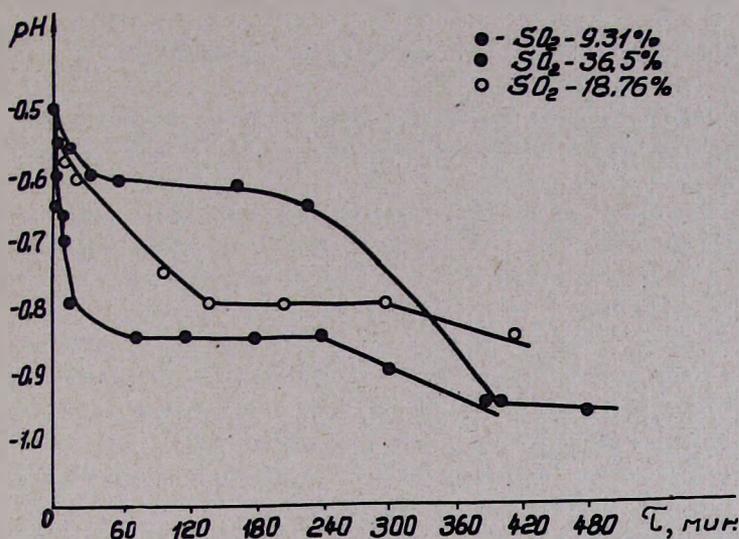


Рис. 3. Изменение pH раствора в процессе восстановления селена в зависимости от концентрации сернистого газа.

По-видимому, здесь решающую роль играют значения окислительно-восстановительных потенциалов. Окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}} = 0,74 \text{ в}$, а $E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}} = 0,17 \text{ в}$ [8].

Этим различием обуславливается процесс восстановления, однако интенсивное увеличение концентрации водородных ионов резко изменяет значение окислительно-восстановительных потенциалов как селена $E_{\text{SeO}_3^{2-}/\text{Se}}$, так и серы $E_{\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}$ с перевесом для селена.

До достижения постоянного значения pH среды характерно интенсивное увеличение концентрации серной кислоты, в основном, за счет восстановления нитрат-ионов.

В этом периоде с уменьшением pH среды в системе должна накапливаться окись селена. Под действием новых порций сернистого газа возможно его частичное восстановление до элементарного селена, но в условиях избытка восстановителя, по-видимому, образуются соответствующие политионатные кислоты типа $\text{H}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ и $\text{H}_2\text{Se}_2\text{SO}_6$. Параллельно с накоплением политионатных кислот идет и их разрушение [1] с выделением элементарного селена.

В дальнейшем, с уменьшением концентрации селенит-ионов в растворе, значение окислительно-восстановительного потенциала селена уменьшается, а серы увеличивается за счет постоянного потока сернистого газа в реакционную среду. Этому периоду соответствует постоянство значений pH (рис. 3).

ԾՄՄԱՐԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԶՈՏԱ-ԾՄՄԱՐԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՍԵԼԵՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Գ. Ս. ԶԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Օ. Հ. ԱԶԵՄՅԱՆ և Զ. Բ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոտա-ծծմբաթթվական լուծույթներից ազոտով նոսրացված ծծմբալին դազի օգնությամբ սելենի վերականգնման պրոցեսի կինետիկան:

Ցույց է տրված, որ նիտրատ իոնի վերականգնումը և սուլֆիտ իոնի օքսիդացումն ընթանում են համարժեք օրինաչափությամբ: Փորձնական տրվյալների հիման վրա քննարկված են ուսումնասիրվող սիստեմում լինիացող հիմնական հավանական քիմիական փոխարկումները:

Ենթադրվում է, որ рН-ի ցածր արժեքների դեպքում լուծույթից սելենի վերականգնումը պայմանավորված է սելենիտ-սելեն, սուլֆիտ-սուլֆատ փոխարկումների օքսիդա-վերականգնման պոտենցիալների արժեքների աճով, ի հաշիվ միջավայրի թթվայնության փոփոխման: Այդ փոխարկումների օքսիդա-վերականգնման պոտենցիալների արժեքների փոփոխությունն ընդհանուր պրոցեսի՝ սելենի անջատման տիրույթում ընթանում է վերջինի գերակշռության պայմաններում:

THE INFLUENCE OF SO₂ CONCENTRATION ON THE REDUCTION
OF SELENIUM IN SOLUTIONS OF MIXTURES OF NITRIC
AND SULPHURIC ACIDS. I

H. G. BABAYAN, G. S. CHTIAN, G. S. PANOSSIAN,
O. A. AJEMIAN and Y. R. ANDREASSIAN

The reduction of selenium in solutions of mixtures of sulphuric and nitric acids in the presence of gases has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и теллура, Изд. Высшая школа, М., 1961, стр. 120.
2. Л. А. Сошникова, М. Е. Езерницкая, Цветные металлы, № 3, 1960, стр. 65.
3. Г. Г. Бабалян, Г. С. Чтян, Г. С. Паносян, С. О. Апян, А. А. Манукян, Р. А. Закарян. Промышленность Армении, 7, 1961, стр. 16.
4. А. П. Крешков, Основы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1970, т. 2, стр. 257, 370.
5. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, Госхимиздат, М., 1956, стр. 313, 352.
6. F. Haber, R. Willy titter; Ber., 64, 2844 (1931).
7. Н. Вäckström, L. Phys. Chem., 25, 122 (1939).
8. Ю. Ю. Лурье, Спр. по аналит. химии, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 274.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ АРМЯНСКОЙ ССР

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИАТОМИТОВ

А. Г. КАНКАНЯН и С. Е. ГАСПАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1970

Исследована адсорбция паров C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, $m-C_6H_4(CH_3)_2$ и красителей из растворов диатомитом Арташатского района и продуктами его термической и кислотной обработки.

Адсорбент, полученный выдерживанием диатомита в течение 2 час. при 200° , обладал наибольшей адсорбционной способностью по отношению к парам углеводорода, а полученный кислотной обработкой диатомита, активнее воздушно-сухого диатомита. Адсорбируемость метиленового голубого наибольшая.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

Диатомиты нашли разнообразное применение, в частности и в качестве адсорбентов.

В настоящей статье приведены результаты опытов по адсорбции ароматических углеводородов и красителей диатомитом и продуктами его термической и кислотной обработки.

Экспериментальная часть

Опыты по адсорбции паров C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, $m-C_6H_4(CH_3)_2$ и красителей из их водных растворов проводились по методике, описанной в работах [1—3], частично улучшенной нами.

Адсорбционной камерой служил небольшой эксикатор, содержащий испытуемый углеводород, помещенный в воздушный термостат, снабженный вентилятором для перемешивания воздуха внутри термостата, работающий с точностью $\pm 0,1^\circ$.

После насыщения атмосферы в эксикаторе при данной температуре парами углеводорода (бензол—х. ч., толуол—ч.д.а. и *m*-ксилол—ч.д.а.) туда же ставились бюксы, которые выдерживались в течение часа, затем вентилятор выключался, бюксы закрывались и взвешивались на аналитических весах. Далее бюксы загружались навесками адсорбентов (0,3—0,4 г) и выдерживались в атмосфере, насыщенной парами углеводорода. По истечении времени опыта вентилятор выключался, бюксы закрывались и взвешивались. Адсорбция определялась по увеличению навески адсорбента—ммоль/г.

Определенная навеска адсорбента встряхивалась с раствором красителя. После установления адсорбционного равновесия* раствор отделялся центрифугированием и концентрация красителя определялась колориметрическим методом. По разнице концентраций раствора до и после адсорбции рассчитывалась адсорбция.

Адсорбция паров ароматических углеводородов была изучена в зависимости от температуры, продолжительности контакта адсорбента и адсорбата кислотой и термической обработки диатомита. Во всех опытах адсорбент просеивался через сито 100 меш.

Обсуждение результатов

Адсорбент, полученный выдерживанием диатомита в течение 2 час. при 200°**, показывал наибольшую адсорбцию бензола (0,9063 ммоль/г при 20°). Выше этой температуры степень дисперсности адсорбента постепенно падает, что влечет за собой понижение адсорбции—с повышением температуры от 20 до 30° увеличивается адсорбция углеводорода (рис. 1).

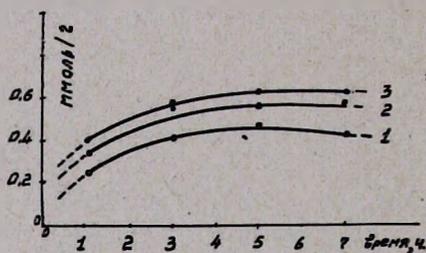


Рис. 1. Адсорбция C_6H_6 в зависимости от температуры: 1 — 20; 2 — 25; 3 — 30°.

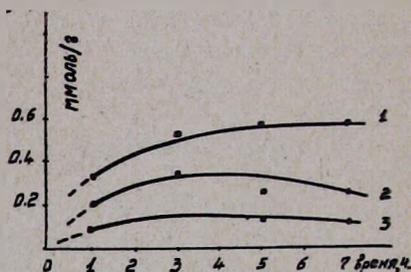


Рис. 2. Адсорбция углеводородов в зависимости от продолжительности контакта адсорбента и адсорбата при 25°: 1 — адсорбция C_6H_6 ; 2 — $C_6H_5CH_3$; 3 — $m-C_6H_4(CH_3)_2$.

Адсорбция паров испытанных углеводородов диатомитом, высушенным при 118—120° в течение 2 час. при постоянной температуре ($t=25^\circ$), понижается с увеличением точки кипения углеводорода (рис. 2), т. е. с понижением парциального давления паров адсорбата и соответственно составляет: 0,5785 для бензола, 0,3385 для толуола и 0,1622 ммоль/г для м-ксилола.

* Для испытанных углеводородов и адсорбентов во всех случаях адсорбционное равновесие практически устанавливается через 3 часа.

** При этой температуре диатомит полностью теряет воду ($SiO_2 \cdot nH_2O$) и вследствие этого активизируется.

Полученный кислотной обработкой диатомит¹⁾ оказался несколько активнее воздушно-сухого (рис. 3), но уступал адсорбенту, полученному выдерживанием диатомита при 200°. Следовательно, активирующее действие удаления воды из пор диатомита сильнее²⁾, чем удаление растворимых окислов³⁾ при обработке диатомита кислотой.

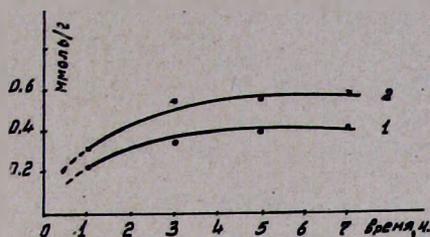


Рис. 3. Адсорбция C_6H_6 в зависимости от кислотной обработки диатомита при 20°: 1 — воздушно-сухой; 2 — обработанный кислотой.

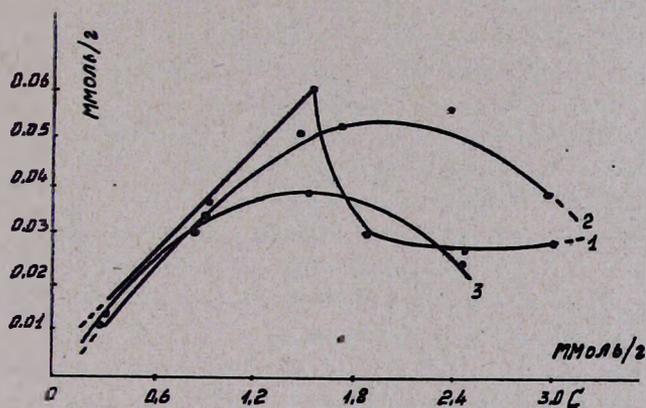


Рис. 4. Адсорбция красителей от концентрации: 1 — метиленового голубого; 2 — основного фуксина; 3 — бриллиантового зеленого.

Результаты опытов адсорбции красителей (метиленового голубого, основного фуксина и бриллиантового зеленого), которые представлены на рис. 4, показывают, что адсорбируемость метиленового голубого наибольшая с максимумом адсорбции 0,060 ммоль/г при концентрации красителя 1,56 ммоль/г. Последние исследования показали, что адсорбция многих веществ зависит от степени насыщаемости поверхности силикат-

¹⁾ Диатомит в течение 2 час. при кипячении был обработан 20%-ным раствором соляной и серной кислот, затем отфильтрован, промыт до нейтральной реакции и в течение 2 час. выдержан при 118—120°.

²⁾ Поглощение паров бензола при 20° указанными адсорбентами соответственно равно: 0,5762; 0,4176 и 0,9063 ммоль/г.

³⁾ Диатомит Джраждзорского месторождения в среднем содержит 7% растворимых окислов.

ного адсорбента гидроксильными группами [4]. С этой точки зрения становится понятным весьма интересный констатированный факт не-поглощения красителей адсорбентами, полученными обработкой диато-мита 20%-ными растворами серной и соляной кислот. Те же адсорбенты, смоченные водой тепла не выделяют. Это говорит о том, что микрокатио-ны красителя и полярные молекулы воды поглощаются указанными ак-тивными центрами адсорбента. Последние при кислотной обработке диа-томита уничтожаются.

Опыты адсорбции метиленового голубого адсорбентами, получен-ными при нагревании или прокаленными в течение 2 час. при различных температурах, также подтвердили, что наиболее активный адсорбент по-лучается при 200°.

ՀՍՍՀ ԲՆԱԿԱՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

ՏՐԱՄՀԱՏՆԵՐԻ (ԴԻԱՏՈՄԻՏՆԵՐԻ) ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Գ. ԲԱՆԲԱՆՅԱՆ և Ս. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է C_6H_6 -ի $C_6H_5CH_3$ -ի և $C_6H_4(CH_3)_2$ -ի և ներկանյութ-ների ադսորբվելը Արտաշատի շրջանի տրամհատով և վերջինի թթվային ու չեբրմային մշակմամբ ստացված արգասիքներով:

Տրամհատը 2 ժամ 200° տաքացնելիս ակտիվանում է. ավելի բարձր չեբրմաստիճանում նրա ակտիվությունն նվազում է:

Բոլոր դեպքերում ածխաջրածինների ադսորբման հավասարակշռու-նը հաստատվում է 3 ժամից հետո: Հաստատուն չեբրմաստիճանի դեպքում այն ածխաջրածինն է ավելի շատ կլանվում, որի եռման կետը ավելի ցածր է և հակառակը: Չեբրմաստիճանի բարձրացման հետ միասին փորձարկված ած-խաջրածինների ադսորբվելը մեծանում է:

Տրամհատը թթվով մշակելու միջոցով ստացված ադսորբենտը ածխա-ջրածին մի քիչ ավելի շատ է կլանում, քան օդաչոր տրամհատը:

Փորձարկված ադսորբենտները մեթիլենային կապույտը ավելի շատ են կլանում, քան հիմքային ֆուքսինը և բրիլիանտի կանաչը:

STUDIES ON THE ADSORBENTS OF ARMENIAN SSR THE ADSORPTION PROPERTIES OF DIATOMITES

A. G. KANKANIAN and S. Ye. GASPARIAN

The adsorption of C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$ and dyes from solutions on Diatomited from Artashat District has been studied. The adsorptions have been subjected to thermal and acidic treatment and it has been found that both treatments increase the adsorption.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Занько, Г. А. Буденко, Укр. хим. ж., 10, 473 (1935).
2. С. М. Кузьменко, Л. Я. Куриленко, ЖПХ, 25, 485 (1952).
3. С. М. Кузьменко, Л. Я. Куриленко, ЖПХ, 32, 268 (1969).
4. Р. В. Рак, Л. В. Пономарева, ЖПХ, 43, 2443 (1970).

НАФТИЛАМИНЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ.
 АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III)
 α - и β -НАФТИЛАМИНАМИ

С. В. ВАРТАНЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VII 1972

Методом амперометрического титрования доказано, что взаимодействие α - и β -нафтиламинов с золотом (III) заканчивается при мольном отношении 1:1 с восстановлением золота до элементарного. Предложен метод амперометрического титрования золота по току восстановления золота (III). Пропорциональность между диффузионным током и концентрацией золота наблюдается в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-6}$ для α - и $2 \cdot 10^{-3} - 8,2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л для β -нафтиламина.

Селен (IV) и теллур (IV) замедляют реакцию, а селен (VI) и теллур (VI) в 70-кратном количестве не мешают в случае применения β -нафтиламина. При титровании α -нафтиламином не мешает 800-кратный избыток Se (VI) и 100-кратный избыток Te (VI).

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 3.

В основу некоторых амперометрических методов определения золота (III) положено его взаимодействие с разными восстановителями, причем золото восстанавливается до металла [1]. α - и β -Нафтиламины как аналитические реагенты до сих пор не изучены. Известна только одна работа [2], где было испробовано применение α -нафтиламина в качестве реагента для колориметрического определения золота. Но из-за малой избирательности этого реагента авторы отказались от его применения.

Настоящая статья посвящена изучению возможностей определения золота (III) амперометрическим титрованием с вышеупомянутыми реагентами.

Экспериментальная часть

Раствор золота (III) готовили растворением HAuCl_4 в воде в присутствии NaCl . Титр раствора установили меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [3].

Растворы α - и β -нафтиламинов были получены растворением точной навески перекристаллизованных препаратов в спирте и хранились в темных склянках. Титр раствора β -нафтиламина постоянен в течение 1 недели, а α -нафтиламина в течение 2 недель.

Амперометрическое титрование золота (III) с указанными реагентами проводили на собранной амперометрической установке по току восстановления золота как на вращающемся платиновом, так и на графитовом электродах. В обоих случаях полученные результаты одинаковы, и дальнейшие работы были проведены с применением платинового вращающегося микроэлектрода. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Титрование нельзя проводить по току реактивов, т. к. они на фоне HCl и H₂SO₄ не дают электродной реакции ни на графитовом, ни на платиновом электродах.

На вольтамперных кривых растворов золота (III) четко выраженная площадка диффузионного тока наблюдается в интервале +0,4—0,0 в (рН 2—3 в солянокислой и серноукислой средах).

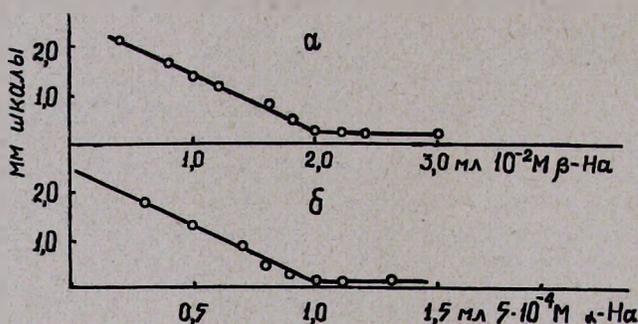
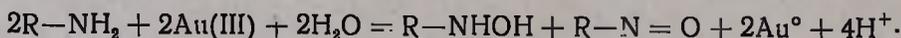


Рис. 1. Кривые амперометрического титрования Au(III): а— β -нафтиламином, 5 мл $4,14 \cdot 10^{-3}$ М HAuCl_4 ; б— α -нафтиламином, 5 мл 10^{-4} М HAuCl_4 .

При титровании золота (III) α - и β -нафтиламинами диффузионный ток уменьшается до точки эквивалентности, после чего не изменяется. Перегиб на кривых титрования отмечается при мольном отношении Au (III): α -нафтиламин и Au (III): β -нафтиламин-1:1 (рис. 1) и, следовательно, уравнение соответствующей реакции можно выразить уравнением



На присутствие в растворе нитрозосоединения указывает посинение раствора, характерное для группы $-\text{N}=\text{O}$, а выделение ионов водорода подтверждается понижением рН в серии растворов с различным соотношением реагирующих веществ (рис. 2).

Прямая пропорциональность между концентрацией золота (III) и диффузионным током наблюдается в интервале значений: $2,0 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} г-ион/л Au(III) при титровании с α -нафтиламином и $2,0 \cdot 10^{-3}$ — $8,2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Au(III) при титровании с β -нафтиламином. Для определения точности и воспроизводимости метода амперометрического

Титрования золота с вышеуказанными реагентами результаты были обработаны методом математической статистики.

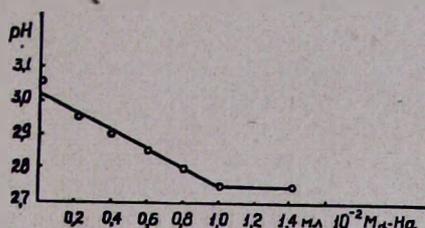


Рис. 2. Кривая изменения рН при взаимодействии Au(III) с α -нафтиламином; взято 2 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М HAuCl_4 .

Таблица 1

Математическая обработка результатов определений золота (III) с α -нафтиламином ($\alpha=0,95$).

Золото (III), мг		n	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$W = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$
взято	найдено				
14,7750	15,3280	4	0,185	$15,3280 \pm 0,2590$	1,2
4,9250	4,9740	4	0,082	$4,9740 \pm 0,1148$	1,6
1,9700	1,9600	10	0,020	$1,9600 \pm 0,0140$	1,0
0,9850	0,9800	4	0,010	$0,9800 \pm 0,0140$	1,62
0,0591	0,0590	4	0,001	$0,0590 \pm 0,0014$	1,6
0,0059	0,0058	4	0,0001	$0,0058 \pm 0,00014$	1,7

Таблица 2

Математическая обработка результатов определений золота (III) с β -нафтиламином ($\alpha=0,95$).

Золото (III), мг		n	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$W = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$
взято	найдено				
12,2300	11,4900	4	0,44	$11,4900 \pm 0,6160$	3,8
8,1500	8,0400	3	0,09	$8,0400 \pm 0,1600$	1,1
4,0800	4,0400	10	0	$4,0400 \pm 0,00$	0
0,8160	0,8000	3	0	$0,8000 \pm 0,00$	0
0,2040	0,2210	3	0,002	$0,2210 \pm 0,0030$	0,9

Выяснена возможность определения золота (III) с указанными реагентами в присутствии селена и теллура, которые часто сопровождают золото и отделяются в виде суммы элементарных золота, селена и теллура от других сопровождающих ионов. Оказалось, что в присутствии селена (IV) и теллура (IV) реакция между золотом (III) и α - и β -нафтиламины замедляется. Присутствие 800-кратного избытка селена (VI)

и 100 кратного избытка теллура (VI) не мешает определению золота с α -нафтиламином. В случае с β -нафтиламином допустимы 70-кратные количества селена (VI) и теллура (VI). Скорость реакций золота (III) с α -нафтиламином заметно превышает таковую со вторым изомером. Одновременно первый из исследуемых реагентов более избирателен по отношению к селену (VI) и теллуру (VI).

**ՆԱՖԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆԱԼԻՏԻԿԱԿԱՆ ՌԵԱԿԵՆՏՆԵՐ: ՈՍԿՈՒ
(III) ԱՄՊԵՐՈՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ α - եՎ β -ՆԱՖԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐՈՎ**

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ապացուցված է, որ α - և β -նաֆթիլամինների հետ ոսկու (III) փոխազդումն ընթանում է 1:1 մոլային հարաբերությամբ՝ ոսկու վերականգնումով մինչև մետաղական վիճակ:

Առաջարկված է ոսկու ամպերաչափական տիտրման եղանակ ըստ ոսկու (III) վերականգնման հոսանքի:

Դիֆուզիոն հոսանքի և ոսկու կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կապ նկատված է $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ գ-իոն/լ Au(III) α - և $2 \cdot 10^{-3} - 8,2 \cdot 10^{-6}$ գ-իոն/լ Au(III) β -նաֆթիլամինների դեպքում:

Սելեն (IV)-ը և թելուր (IV)-ը դանդաղեցնում են ռեակցիան, իսկ սելեն (VI)-ի և թելուր (VI)-ի 70-ապատիկ քանակները՝ չեն խանգարում β -նաֆթիլամինով որոշմանը: α -նաֆթիլամինի դեպքում չեն խանգարում սելեն (VI)-ի 800-ապատիկ և թելուր (VI)-ի 100-ապատիկ ավելցուկները:

NAPHTHYLAMINES AS ANALYTIC REAGENTS. AMPEROMETRIC DETERMINATION OF Au(III) BY α -AND β -NAPHTHYLAMINES

S. V. VARTANIAN and V. M. TARAYAN

Using the amperometric titration method a direct proportion between diffusion current and concentration of gold(III) has been established. It has been shown that Au(III) and α - and β -naphthylamines react in 1:1 mol ratio.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. С. Рейшахрит, И. С. Сухобокова, Уч. зап. Ленинград. ун-та, Серия хим. науки, № 19. 150 (1960); Теория и практика полярограф. анализа, Материалы II сов. по полярографии, Кияшнев, Изд. Штеница, 1962, стр. 332.
2. И. Н. Пласкин, И. А. Суворовская, Заводская лаб. 7, 1202 (1938).
3. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия, 1958, стр. 69, Ереван, Изд. ЕГУ.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.36

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРОМАТИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ И ИЗОПРОПЕНИЛ-
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

С. Г. МАЦОЯН, Дж. И. ГЕЗАЛЯН, АЛЬБ. А. СААҚЯН И Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 17 VII 1972

Показано, что при термической обработке пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов происходит внутримолекулярная циклизация типа диенового синтеза с образованием фталанов.

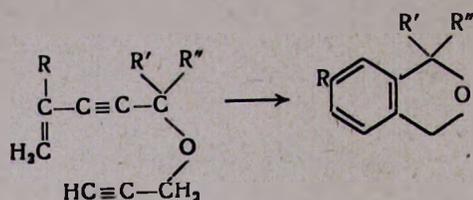
Табл. 2, библи. ссылок 4.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные диеновому синтезу, реакция конденсации винилацетиленовых соединений с диенофилами изучена мало [1], что объясняется, по-видимому, относительной пассивностью ениновых систем в указанной реакции.

Нам показалось возможным компенсировать эту пассивность сочетанием фрагментов енина и диенофила в одной молекуле и тем самым осуществить реакцию циклизации типа диенового синтеза внутримолекулярно по мономолекулярному механизму. В качестве объекта исследования были избраны пропаргиловые эфиры винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых спиртов.

Пропаргиловые эфиры третичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов синтезировали нагреванием смеси соответствующих спиртов в присутствии каталитического количества серной кислоты. Для синтеза пропаргиловых эфиров первичных и вторичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов использовали реакцию магниевых производных винилацетилена или изопропенилацетилена с хлорметил- или α -хлорэтилпропаргиловыми эфирами (табл. 1).

Как показали опыты, при термической обработке (130 — 140°) синтезированных пропаргиловых эфиров путем кипячения их растворов в ксилоле происходит внутримолекулярная циклизация с ароматизацией и образованием фталанов с выходом до 80%.



В ИК спектрах продуктов циклизации имеются явно выраженные полосы поглощения в области 870, 770, 735, 1580—1615, 3020—3070, характерные для ароматического кольца, и 1086—1037, 1130, 1150 см^{-1} , соответствующие окисному циклу.

Строение продукта циклизации пропаргилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола подтверждено также окислением его в известный 3,3-диметилфталид [2].

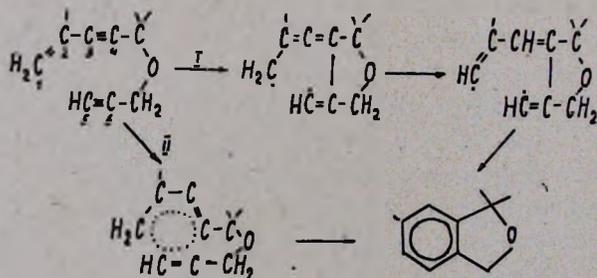
Исследования показали, что найденная нами реакция внутримолекулярной циклизации с одинаковым успехом применима как для пропаргиловых эфиров первичных, вторичных и третичных винилацетиленовых, так и изопропенилацетиленовых спиртов и является общим методом получения целого ряда фталанов с различными заместителями.

Выходы и некоторые свойства полученных фталанов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что попытка аналогичной циклизации по бимолекулярному механизму путем термической обработки смеси винилацетиленовых и пропаргилового спиртов не увенчалась успехом.

Как известно, механизм диенового синтеза до настоящего времени окончательно не выяснен: имеются различные представления, хорошо описывающие закономерности отдельных типов сочетаний реагирующих компонентов. Однако вероятно, что многие из этих реакций протекают через промежуточный активированный комплекс [3].

Судя по межатомным расстояниям в моделях пропаргиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, циклизация последних может протекать двухстадийным механизмом, причем на первой стадии возможно образование σ -связи между углеродными атомами 4 и 6 (схема 1). Важным моментом реакции конденсации енинов с ацетиленовыми диенофилами является также β -миграция водорода от углеродного атома 1 к атому 3 (аллен-диеновая изомеризация).



Не исключается также возможность, что первоначально имеет место делокализация четырех π -электронов енина и двух π -электронов ди-

нофила, имеющих параллельные оси р-орбиталей с последующей стабилизацией такого промежуточного квазиароматического комплекса путем изомеризации и образования двух σ -связей (схема II).

Экспериментальная часть

Синтез пропаргиловых эфиров первичных и вторичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. К эфирному раствору винилэтинил- или изопропенилэтинилмагнийбромида, полученного из 8 г (0,33 г-ат) магния по известной методике, при охлаждении до -10° и интенсивном перемешивании добавляли раствор эквимольного количества хлорметил- или α -хлорэтилпропаргилового эфира [4] в абс. эфире. На следующий день перемешивание продолжали 2 часа при комнатной температуре и 3 часа в условиях кипения эфира. Охлажденную (0°) реакционную смесь обрабатывали водой, эфирный слой отделяли и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты подвергали фракционной перегонке (табл. 1).

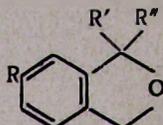
Таблица 1



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %			
								C		H	
								найдено	вчис- лено	найдено	вчис- лено
H	H	H	82,9	60/11	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1,4900	0,9167	80,23	79,97	6,70	6,71
H	H	CH_3	56,0	62/10	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1,4800	0,9000	80,52	80,56	7,56	7,51
H	CH_3	CH_3	74,5	68/12	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	1,4760	0,8919	81,22	81,04	8,00	8,16
H	CH_3	C_2H_5	66,1	77—9/13	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4780	0,9004	81,12	81,43	9,12	8,70
CH_3	H	H	83,5	43/2	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	1,4780	0,8957	80,35	80,56	7,35	7,51
CH_3	H	CH_3	67,5	72/12	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	1,4723	0,9050	80,78	81,04	8,35	8,16
CH_3	CH_3	CH_3	63,4	80/13	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	1,4735	0,8832	81,13	81,43	8,85	8,70

Синтез пропаргиловых эфиров третичных винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. Смесь 0,3 моля винилэтинил- или изопропенилэтинилкарбинола и 0,5 моля пропаргилового спирта, содержащего 6 мл 50%-ой серной кислоты, перемешивали 6 час. при $60-65^\circ$. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и сушили сульфатом магния. После удаления эфира продукты подвергали фракционной перегонке.

Циклизация пропаргиловых эфиров винилэтинил- и изопропенилэтинилкарбинолов. Раствор пропаргиловых эфиров в сухом ксилоле кипятили в течение 16—18 час. в присутствии ингибитора—пирогаллола (количества компонентов указаны в табл. 2). Продукты выделяли фракционной перегонкой в вакууме.



R	R'	R''	Кол-во про- паргильного эфира, г	К-во кислоты, мл	Выход, %	Т. кип., °С/мм.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %			
									С		Н	
									найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	H	H	5	15	60,0	45—6/2	1,5100	1,0420	79,95	79,97	6,67	6,71
H	H	CH ₃	5	50	56,0	71/10	1,5140	1,0104	80,28	80,56	7,30	7,51
H	CH ₃	CH ₃	5	15	65,4	73/10	1,5120	0,9910	81,30	81,04	8,00	8,16
H	CH ₃	C ₂ H ₅	3,2	50	61,5	46—7/2	1,5096	0,9905	81,75	81,43	9,00	8,70
CH ₃	H	H	10	100	85,2	48/1	1,5335	1,0481	80,43	80,56	7,46	7,51
CH ₃	H	CH ₃	10	100	70,3	69/3	1,5225	1,0097	80,90	81,04	8,00	8,16
CH ₃	CH ₃	CH ₃	6	60	90,0	57/1	1,5113	1,0800	81,43	81,43	8,65	8,70

Окисление 1,1-диметилфталана. К 6 г бихромата калия добавили раствор 3 г 1,1-диметилфталана в 45 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при 140° в течение 2,5 час., обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и высушили сульфатом магния. После удаления эфира получили 3 г (91,4%) кристаллического 3,3-диметилфталанида с т. пл. 68—69° (из водного спирта) [2].

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԼԿՈԶՈՒՆԵՐԻ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՓԻՐՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԱՑՈՒՄ

Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Զ. Ի. ԳԵՅԱԼՅԱՆ, Ա. Բ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ե Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլէթինիլ- և իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների պրոպարգիլային եթերները քսիլոլային լուծույթում ջերմային (130—140°) մշակման ենթարկելիս տեղի է ունենում դիենային սինթեզի տիպի ներմուկոլային օղակազույցում՝ ֆթալանների առաջացմամբ: Ստացված միացու- թյունները և նրանց բնորոշող մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հաստատունները բերված են աղյուսակներում:

INTRAMOLECULAR AROMATIZATION OF PROPARGILIC ETHERS OF VINYLACETYLENIC AND ISOPROPENYLACETYLENIC ALCOHOLS

S. G. MATSOYAN, J. I. GEZALIAN, A. A. SAHAKIAN and L. A. AKOPIAN

It has been shown that termic treatment of propargylic ethers of vinylacetylenic and isopropenylacetylenic alcohols leads to intramolecular cyclization (similar to dienic synthesis) and phthalams are produced.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Опицнеко, Диеновый синтез, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 247, 609.
2. R. Kothe, Lieb. Ann., 248, 56 (1888).
3. А. Вассерман, Реакция Дильса-Альдера, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 92.
4. Ю. В. Поконова, Галонидэфиры, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 180.

УДК 66.062.822.1+661.717.3+547.821.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКЕТОНОВ

IX. О ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ МАННИХА С МЕТИЛЭТИЛКЕТОНОМ

О. Л. МНДЖОЯН и Г. А. ГЕВОРКЯН

Институт тонкой органической химии пн. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

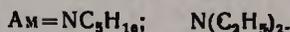
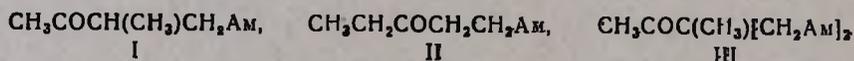
Поступило 8 XII 1971

Изучена реакция метилэтилкетона и параформальдегида с диэтиламино- и пиперидином. Хроматографическим анализом и встречным синтезом установлено, что реакция протекает как за счет метильной, так и метиленовой групп. На примере получения диэтиламинокетона показано, что промежуточным продуктом реакции является N-оксиметильное соединение. Выходы продуктов реакции в обоих случаях повышаются в кислой среде. Полученные аминокетоны восстановлены до соответствующих аминоспиртов, которые бензоилированы хлорангидридами бензойной и 4-буктоксибензойной кислот в соответствующие аминозэфиры.

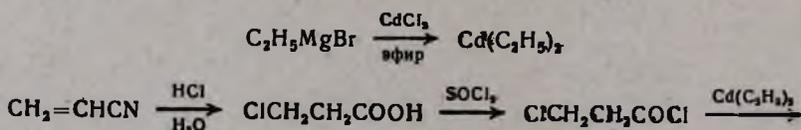
Табл. 3, библиографические ссылки 10.

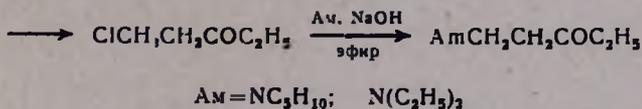
Нами изучена реакция метилэтилкетона и параформальдегида с диэтиламино- и пиперидином.

Синтез β-метил-4-диэтиламино- и 3-метил-4-пиперидинобутанон-2 по реакции Манниха был осуществлен рядом исследователей [1—5]. На основании данных хроматографии [6], а затем и масс-спектроскопии [7] было доказано образование двух изомерных диэтиламинокетон-2 вследствие протекания реакции аминометилирования за счет водородов метильной и метиленовой групп. Справедливость этих данных в настоящей работе подтверждается встречным синтезом и тонкослойной хроматографией продуктов реакции, полученных как с диэтиламино-, так и с пиперидином. Было установлено, что продуктами реакции являются следующие соединения:



Для установления строения и идентификации соединений II осуществлен встречный синтез 5-диэтиламино- и 5-пиперидинопентанон-3 до следующей схеме:





Эти аминокетоны проявлялись в одной точке и соответствовали соединениям II, полученным реакцией Манниха.

Установлено, что с уменьшением рН среды от 3 до 1 выходы конечных продуктов реакции увеличиваются. Так, например, при 3-часовом нагревании реакционной смеси метилэтилкетона, параформальдегида и пиперидина при рН 3 выход аминокетона составляет 118,7%; при рН 4—5—45,2, а при рН 1—58,6%. Полученный аминокетон разделен на хроматографической колонке, заполненной окисью алюминия, на два изомерных соединения (I и II) с $R_f = 0,60$, $R_f = 0,79$ (Al_2O_3 , бензол—эфир, 4:1).

Реакцией диэтиламинометанола с метилэтилкетонем получена смесь I и II, проявляющаяся в двух точках, которые соответствовали таковым продуктам реакции Манниха с диэтиламином. Эти данные свидетельствуют о том, что N-оксиметильное производное является основным промежуточным продуктом реакции. Аминокетоны были восстановлены 2%-ной амальгамой натрия. Установлено, что аминоспирты, полученные встречным синтезом, проявляются в одной точке, а реакцией Манниха—в трех точках. Одна из трех точек соответствует 1-аминопентанолу-3, а две другие, по-видимому,—трео- и эритроформам 1-амино-2-метилбутанола-3.

Продукты восстановления введены в реакцию с хлористым бензоилом и с хлорангидридом 4-бутоксibenзойной кислоты. Полученные аминоэфиры проявлялись в двух точках. По-видимому, при получении аминоэфиров происходит вальденовское обращение, что и является причиной проявления в двух точках. Один из изомеров аминовэфиров, т. е. α -этил- α -диэтиламинопропиловый эфир бензойной и 4-бутоксibenзойной кислот, получен встречным синтезом.

Экспериментальная часть

Взаимодействие метилэтилкетона и параформальдегида с аминами или их гидрохлоридами. Смесь 75 г (1 моля) метилэтилкетона, 24 г (0,8 моля) параформальдегида и 0,5 моля амина (АМ) в среде абс. этанола нагревают на водяной бане (3—10 час). После отгонки спирта и охлаждения обрабатывают 40%-ным раствором едкого натра. Эфирные экстракты сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы аминокетонэв приведены в табл. 1.

Конденсация диэтиламинометанола с метилэтилкетонем. Смесь 9,7 г (0,094 моля) диэтиламинометанола, полученного по методу [10] (n_D^{20} 1,4139, т. кип. 75—100/25 мм), и 6,9 г (0,096 моля) метилэтилкетона в 50 мл абс. этанола и соляной кислоты, добавленной до рН 1, кипятят 5—7 час. и отгоняют этанол. Остаток обрабатывают 40%-ным раствором NaOH. Эфирный экстракт сушат сульфатом натрия. Отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Выход 13,8 г

Таблица 1

RCOCHR'CH₂Am

R	R'	Am	Т-ра нагре- вания, °С	рН	Продолжи- тельность нагревания, часы	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молеку- лярная формула	R _f	А н а л и з, %					
										най д е н о			в ы ч и с л е н о		
										С	Н	Ν	С	Н	Ν
CH ₃	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	96	1	6	43,0	81—82/16	C ₉ H ₁₉ NO	0,75* 0,93	67,01	12,83	9,41	66,66	12,92	9,52
			96	1	10	51,9	81—83/16	C ₉ H ₁₉ NO	0,75* 0,92	66,90	12,59	9,91	66,66	12,92	9,52
C ₂ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂	96	1	15	62,0	80—81/16	C ₉ H ₁₉ NO	0,74* 0,92	66,85	12,61	9,13	66,66	12,92	9,52
C ₂ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂	—	—	—	87,9	84—85/13	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,75*	67,01	12,71	9,40	66,66	12,92	9,52
			96	8—9	6	28,6	104—107/13	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,60** 0,79	70,81	11,60	8,60	70,95	11,31	8,27
CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₁₀	96	4—5	6	45,2	105—110/14	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,61** 0,79	70,70	11,40	8,65	70,95	11,31	8,27
			96	1	6	75,0	104—107/13	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,60** 0,79	70,84	11,31	8,13	70,95	11,31	8,27
C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₁₀	65	1	10	58,6	105—107/13	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,79**	70,70	11,76	8,60	70,95	11,31	8,27
C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₁₀	—	—	—	85,0	115—120/15	C ₁₀ H ₁₉ NO	0,75**	70,84	11,68	8,52	70,95	11,31	8,27

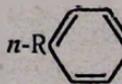
* Подвижная фаза — абс. эфир;

** Подвижная фаза — эфир: бензол (4:1)

RCH(OH)CHR'CH₂Am

Таблица 2

R	R'	Am	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	R _f	А н а л и з, %					
							найденно			вычислено		
							С	Н	N	С	Н	N
CH ₃ C ₂ H ₅	CH ₃ H	N(C ₂ H ₅) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	52,6	90—94/18	C ₉ H ₂₁ O	0,41 0,69 0,86	67,71	13,49	8,39	67,92	13,20	8,80
C ₂ H ₅	H	N(C ₂ H ₅) ₂	78,5	96—97/17	C ₉ H ₂₁ O	0,42	68,00	13,50	8,71	67,92	13,20	8,80
CH ₃ C ₂ H ₅	CH ₃ H	NC ₅ H ₁₀ NC ₅ H ₁₀	88,0	106—109/10	C ₁₀ H ₂₁ O	0,35 0,55 0,71	70,70	12,65	8,65	70,12	12,35	8,17
C ₂ H ₅	H	NC ₅ H ₁₀	90,0	117—118/8	C ₁₀ H ₂₁ O	0,70	70,51	12,41	8,43	70,12	12,35	8,17



R	R'	Ам	Выход, %	Т. кип., °С/мм
H	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	58,0	154—159/4
H	CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂		
H	CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	62,5	150—152/3
C ₄ H ₉ O	CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₃	NC ₅ H ₁₀	35,0	207—210/2
C ₄ H ₉ O	CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂	NC ₅ H ₁₀		
C ₄ H ₉ O	CH(C ₂ H ₅)(CH ₂) ₂	NC ₅ H ₁₀	32,1	206—207/2

Таблица 3

COOR'AM

Молекулярная формула	R _f	А н а л и з, %					
		най д е н о			в ы ч и с л е н о		
		С	Н	N	С	Н	N
C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	0,50 0,85	72,25	9,40	5,51	72,62	9,50	5,32
C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	0,84	72,51	9,59	5,41	72,62	9,50	5,32
C ₂₁ H ₃₃ NO ₃	0,54 0,81	70,41	9,50	3,29	70,59	9,24	3,89
C ₂₁ H ₃₃ NO ₃	0,81	70,68	8,80	3,80	70,59	9,24	3,89

(93,2%); т. кип. 88—89/18 мм; d_4^{20} 0,8674; n_D^{20} 1,4408; M_{RD} найдено 47,87; вычислено 47,74. $R_f = 0,75$; $R_{f_2} = 0,93$.

Продукты восстановления. К раствору 54 г (0,34 моля) продукта реакции Манниха в 300 мл 50%-ной уксусной кислоты постепенно добавляют 1 кг 2%-ной амальгамы натрия. После отделения ртути остаток обрабатывают 40%-ным раствором едкого натра. Эфирные экстракты высушивают серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Аминоэфиры. Смесь 0,2 моля аминок спирта и 0,1 моля хлорангидрида бензойной или 4-бутоксibenзойной кислоты кипятят 2—3 часа. После охлаждения обрабатывают карбонатом калия и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат поташом. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

β -Хлорпропионовая кислота синтезирована по методу [9] и переведена в хлорангидрид с хлористым тиоцилом.

1-Хлорпентанон-3. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 28,7 г (1,2 г-ат) стружек магния и 130,4 г (1,2 моля) бромистого этила, постепенно добавляют 109,5 г (0,6 моля) высушенного и измельченного хлористого кадмия. Реакционную смесь кипятят час, затем при охлаждении прикапывают 76 г (0,6 моля) хлорангидрида хлорпропионовой кислоты, растворенного в 50 мл абс. эфира. Кипятят 3 часа, охлаждают и сливают на лед с водой. Затем обрабатывают разбавленным раствором H_2SO_4 до кислой реакции. Эфирные вытяжки сушат над серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

1-Диэтиламино- и 1-пиперидинопентанон-3. К эфирному раствору 15 г (0,12 моля) 1-хлорпентанона-3 при охлаждении прибавляют 0,24 моля диэтиламина в 75 мл абс. эфира. Кипятят 3 часа, затем обрабатывают 40%-ным раствором NaOH. Эфирный экстракт сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1)..

ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

IX. ՄԵԹԻԼԹԻԿԵՏՈՆԻ ՀԵՏ ՄԱՆՆԻԻ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ.

2. 1. ՄԵՋՈՑԱՆ և Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Աստամնասիրված է դիէթիլամինի, պիպերիդինի և նրանց հիդրոքլորիդներին հետ մեթիլէթիլկետոնի և պարաֆորմալդեհիդի փոխազդման ռեակցիան:

Քրոմատոգրաֆիայով և հանդիպակաց սինթեզով ապացուցված է, որ Մանիխի ռեակցիան ընթանում է ոչ միայն մեթիլեն խմբի, այլ և մեթիլ խմբի հաշվին: Ցույց է տրված, որ այդ ռեակցիայի ընթացքում միջանկյալ արգասիք է N-օքսիմեթիլ միացութունը: Ռեակցիայի հիմնական արգասիքի կլոր բարձրանում է թթվային միջավայրում:

Ստացված ամինակետոնները վերականգնված են մինչև համապատասխան սպիրտներ, որոնք և բենզոֆիլված են բենզոլական և 4-բուտօքսի բենզոլական թթուների քլորանհիդրներով:

DERIVATIVES OF AMINOKETONES

IX. THE PRODUCTS OF MANICH REACTION WITH METHYLETHYLKETONES

H. L. MNJOYAN and G. A. GEVORKIAN

The reaction of methylethylketone and paroformaldehyde with diethylamine and piperidine has been studied. By chromatographic analysis and by synthesis it has been shown that the reaction occurs both through the methyl acid methylen groups and the intermediate product is N-oxy-methyl compound. The yield is higher in acidic medium. The reduction of the aminoketones to corresponding aminoalcohols is performed. The alcohols are transformed to the corresponding aminoethers by the interaction of the chlorohydrides of benzoic acid 4-butoxybenzoic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Фарберов, Г. С. Миронов, ЖОХ, 33, 5, 1512 (1963); ДАН СССР, 148, 1095 (1963); ЖОХ, 34, 1642 (1964); УСП. хим. 33, 649 (1964).
2. С. И. Лурье, ЖОХ, 9, 287 (1939).
3. А. Л. Мнձոյան, Լ. Վ. ԳյոլբուդաԳյան, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 9, 37 (1956).
4. R. Hellmann, W. Gandemaris. P. Aznaud, C. r., 234, 117 (1952).
5. С. Mannich, W. Hof, Ber. Deutsch. Pharmaz. Ges., 265, 580 (1927).
6. Օ. Լ. Մնձոյան, Գ. Ա. Գեւորկյան, Арм. хим. ж., 22, 742 (1969).
7. Շ. Ե. ԱԳաձձյան, Բ. Թ. ԳրիԳորյան, Ե. Վ. ԳրիԳորյան, Арм. хим. ж., 24, 213 (1971).
8. Синт. орг. преп., т. II, 487 (1949).
9. H. Moureu, M. Dode, Bull. soc. chim. Fr., 1937, H 281.

УДК 542.91+547.8+547.824

СИНТЕЗ 4-ЭТОКСИМЕТИЛ-4-АЦЕТОКСИТЕТРАГИДРОПИРАНОВ
 И 4-ЭТОКСИМЕТИЛ-4-АЦЕТОКСИПИПЕРИДИНОВ

С. А. ВАРТАНЯН, А. С. НОРАВЯН, Л. С. АВЕТЯН и А. П. МКРТЧЯН

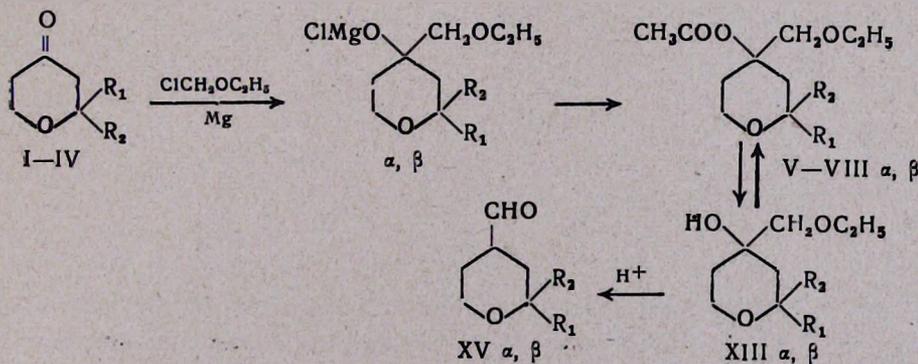
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

С целью получения новых анальгетиков на основе тетрагидропиран-4-онов и 4-пиперидонов синтезированы некоторые 4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны (V—VIII α , IX—XII β) и 4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины (XVII, XVIII) и изучены их превращения.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

В настоящей работе синтезированы 4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны и 4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины, которые могут явиться исходными веществами для синтеза новых анальгетиков. Синтез указанных эфиров осуществлен на базе соответствующих замещенных тетрагидропиран-4-онов и 4-пиперидонов, которые получают из легко доступных винилацетиленовых спиртов. Показано, что взаимодействием этилхлорметилового эфира с замещенными тетрагидропиран-4-онами и магнием в тетрагидрофуране получают ожидаемые алкоголяты третичных спиртов, которые при разложении водой дают ожидаемые спирты (XIII—XIV), а при действии ацетилхлорида выделяются соответствующие замещенные 4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны (V—XII) в виде двух α - и β -форм (V, IX), природа которых пока не выяснена. Последние получены также из соответствующих спиртов и хлористого ацетила.



I, V, IX; $R_1=R_2=\text{CH}_3$; II, VI, X; $R_1=\text{CH}_3$; $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$; III, VII, XI $R_1=\text{H}$;
 $R_2=\text{iso-C}_3\text{H}_7$; IV, VIII, XII; $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=\text{C}_3\text{H}_7$

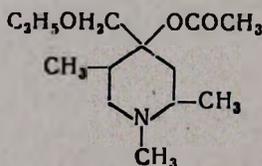
При ацилировании α - и β -2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-олов (XIII, α, β) ацетилхлоридом оказалось, что α -форма ацилируется легче при 80—90°. α -Форма ацилируется в течение 2 час., β -форма—в течение 3 час. При гидролизе в сравнимых условиях α - и β -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиранов (V, α, β) эфиры α -тетрагидропиранола омыляются значительно быстрее, чем эфир β -формы. Гидролиз проведен нагреванием в 15%-ном спиртовом растворе едкого кали.

Таблица 1

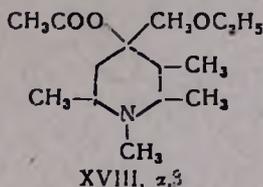
Продолжительность реакции гидролиза, мин	Выход 2,2-диметил-4-этоксиметил-4-окситетрагидропирана, %	
	α -форма	β -форма
30	α -форма	β -форма
90	100	6
120	—	69
145	—	75
	—	100

Гидролиз α - и β -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиранов (V, α, β) в разбавленной серной кислоте приводит к получению спиртов и соответствующих альдегидов (XV, α, β).

При ГЖ хроматографировании спиртов и эфиров (адсорбент—рисорб, жид. фаза—ПЭГ-20000) пик α -формы получается раньше, чем β -формы. При ТС хроматографировании на Al_2O_3 II степени активности в сравнимых условиях эфиры и спирты α -формы имеют большую R_f . Получить замещенные 4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины из соответствующих алкоколятов и ацетилхлорида нам не удалось. При этом по данным ГЖ хроматографии получалось более 10 компонентов. Эфиры XVII и XVIII из соответствующих спиртов получают с малыми выходами. Из α - и β -1,2,5-триметил-4-этоксиметилпиперидолов и ацетилхлорида получены три изомерных α -, β - и γ -ацетата (XVII, α, β, γ), которым можно приписать следующую структуру:

XVII; α, β, γ

Из 1,2,3,6-тетраметил-4-этоксиметил-4-пиперидола нами получены два α - и β -1,2,3,6-тетраметил-4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины (XVIII).



Экспериментальная часть

Исходные замещенные тетрагидропиран-4-оны, 4-этоксиметилтетрагидропиран-4-олы и 4-пиперидолы синтезированы известным способом [3,4,5].

4-Этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны (V—VIII). Из смеси 4,8 г (0,2 г-ат) магния, 0,02 г HgCl_2 , 0,6 моля хлорметилового эфира, 0,2 моля замещенных тетрагидропиран-4-онов и 0,2 моля ацетилхлорида известным способом [6] получены смеси α - и β -форм (V, IX) стереоизомеров ацетатов VI—VIII, X—XII, которые разделены ТСХ на окиси алюминия II степени активности. Константы полученных соединений приведены в табл. 2.

α - и β -2,2-Диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропираны из соответствующих α - и β -спиртов (XIII, XIV). а) Смесь 4 г (0,02 моля) α -2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ола (XIII) [4] и 3,5 г (0,04 моля) ацетилхлорида нагревалась на водяной бане в течение 2 час. при 80—90°. Получено 3,2 г (65,4%) α -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (V); т. кип. 85—87/2 мм; n_D^{20} 1,4470; $R_f = 0,91$ из системы петголейный эфир — эфир (5:1).

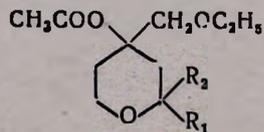
б) Из смеси 4 г (0,02 моля) β -2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ола (XIV) и 3,5 г (0,04 моля) ацетилхлорида вышеописанным способом получен (63,3%) β -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (IX); т. кип. 116—118/2 мм; n_D^{20} 1,4560; $R_f = 0,75$ из системы петролейный эфир — эфир (5:1).

Гидролиз α - и β -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (X α , IX β). а) Смесь 7,5 г (0,03 моля) α -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (V α) и 20 г 15%-ного спиртового раствора KOH нагревалась в течение 30 мин. После обработки получено 2,2 г (36,0%) α -2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ола (XIII); т. кип. 85—87°/6 мм; n_D^{20} 1,4510 совпадают с литературными данными [4].

б) Из смеси 9,2 г (0,04 моля) β -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (IX), 2,4 г 15%-ного спиртового раствора KOH в вышеописанных условиях в течение 145 мин. получено 3,6 г (48,6%) β -2,2-диметил-4-этоксиметилтетрагидропиран-4-ола (XIV); т. кип. 115—117°/4 мм; n_D^{20} 1,4580 совпадают с литературными данными [4].

α - и β -2,2-Диметилтетрагидропиран-4-альдегиды. а) Из смеси 18,4 г (0,08 моля) α -2,2-диметил-4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (V), 100 г муравьиной кислоты, 100 г 20%-ного раствора серной кислоты известным способом [6] получены: 1,3 г (11,7%) α -2,2-диметилтет-

Таблица 2



Соединение	R ₁	R ₂ , изомер	К-во исходных веществ, г				Выход		Молеку- лярная формула	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		C, %		H, %		R _f	Среда
			Mg	C ₂ H ₅ O CH ₂ Cl	пиранон	ацетил хлор.	г	%					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
V	CH ₃	CH ₃ ^α	4,8	60	28,2	16	5,0	10,87	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	85-87/2	1,4470	1,0506	58,89	60,36	62,68	62,60	9,90	9,56	0,91	Пет. эфир— эфир 5:1
IX	CH ₃	CH ₃ ^β	4,8	60	28,2	16	13,6	29,56	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	116-118/2	1,4560	1,0354	59,36	60,36	62,33	62,60	9,60	9,56	0,75	
VI	CH ₃	C ₂ H ₅ ^α	2,4	30	14,2	8	9,0	43,37	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	94-96/3	1,4510	1,0390	63,54	64,99	63,80	63,90	9,60	9,86	0,81	Пет. эфир— эфир 1:2
X							10,0	48,19												
VII	H	i-C ₃ H ₇ ^α	3,4	42	10	11,3	7,5	43,63	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	93-96/4	1,4470	1,0083	64,66	64,99	64,20	63,90	10,00	9,86	0,75	Пет. эфир— эфир 5:1
XI							7,3	42,46												
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅ ^α	2,4	30	15,6	8	2,5	13,74	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	100-101/3	1,4490	1,0260	67,94	69,61	66,26	65,11	10,23	10,07		
XII							11,6	66,43												

рагидропиран-4-альдегида (XV₂); т. кип. 69—71/6 мм, n_D^{20} 1,4530; 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 172°, не давая депрессии со смешанной пробой известного образца; 2,2 г (19,8%) β-2,2-диметилтетрагидропиран-4-альдегида с т. кип. 80—83/3 мм; n_D^{20} 1,4610. 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 110—111°, не давая депрессии со смешанной пробой известного образца [4].

б) Из смеси 13 г (0,056 моля) β-2,2-диметил-4,4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропирана (IX), 80 г 20%-ного раствора серной кислоты получено 4,5 г (56,2%) β-2,2-диметилтетрагидропиран-4-альдегида (XVIβ); т. кип. 80—84°/3 мм; n_D^{20} 1,4610. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 110—111°, не давая депрессии со смешанной пробой известного образца [4].

α-, β- и γ-1,2,5-Триметил-4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины (XVIII, α, β, γ). Исходные α- и β-1,2,5-триметил-4-этоксиметил-4-пиперидолы синтезированы как описано в [5]. Смесь 4,8 г (0,023 моля) α-1,2,5-триметил-4-пиперидола, 3,5 г (0,046 моля) ацетилхлорида нагревалась на водяной бане в течение 2 час. при 80—90°. После охлаждения добавлялось 10 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. Водный слой нейтрализовался поташом и экстрагировался эфиром; эфирный экстракт высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 1,6 г (33,3%) γ-1,2,5-триметил-4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидин (XVIIIγ); т. кип. 122—124°/6 мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0170; M_{RD} найдено 66,49, вычислено 67,26. Найдено %: С 64,42; Н 9,87; N 5,51. $C_{13}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 64,16; Н 10,35; N 5,75. Пикрат, оксалат, йодметилат и хлоргидрат выпадают в виде масел.

б) Из смеси 4,2 г (0,02 моля) β-1,2,5-триметил-4-этоксиметилпиперидола-4 и 3 г (0,039) ацетилхлорида вышеописанным способом получен 1 г (21,27%) α-эфира (XVIIα) и 1 г (21,27%) β-эфира (XVIIβ). α-Эфир: т. кип. 103°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9885; M_{RD} найдено 66,75. Найдено %: С 64,56; Н 10,60; N 6,17. Оксалат, хлоргидрат, йодметилат и пикрат выпадают в виде масел. β-Эфир: т. кип. 113—114°/3 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,9958; M_{RD} найдено 68,93. Найдено %: С 64,73; Н 9,94; N 6,23; т. пл. йодметилата 149—151°. Найдено %: N 3,19. $C_{13}H_{25}NO_3 \cdot CH_2J$. Вычислено %: N 3,63. Хлоргидрат, оксалат, пикрат выпадают в виде масел.

α- и β-1,2,3,6-Тетраметил-4-этоксиметил-4-ацетоксипиперидины (XVIII, α, β). Из смеси 4,5 г (0,016 моля) пиперидола и 3 г (0,039 моля) ацетилхлорида вышеописанным способом получены: а) 1 г (19,0%) α-эфира (XVIIIα); т. кип. 99—100°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,0232; M_{RD} найдено 68,93, вычислено 71,84. Найдено %: С 64,81; Н 10,82; N 6,06. $C_{14}H_{27}NO_3$. Вычислено %: С 65,33; Н 10,57; N 5,47. Гидрохлорид, оксалат, йодметилат выпадают в виде масел.

б) 1,2 г (22,8%) β-эфира (XVIIIβ); т. кип. 109—110°/3 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 1,0251; M_{RD} найдено 69,13. Найдено %: С 65,38; Н 10,14; N 5,8. Т. пл. оксалата 154—156°; при дальнейшем нагревании расплав затвердевает и вновь плавится при 270°. Найдено %: С 55,80; Н 8,35; N 3,90. $C_{14}H_{27}NO_3 \cdot HOOC-COOH$. Вычислено %: С 55,33; Н 8,64; N 4,09. Гидрохлорид, йодметилат, пикрат выпадают в виде масел.

4-էթօքսիմեթիլ-4-ԱՅԵՏՕՔՍԻՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ԵՎ
4-էթօքսիմեթիլ-4-ԱՅԵՏՕՔՍԻՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԻԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Լ. Հ. ԱՎԵՏԻԱՆ Ե Վ. Պ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Սինթեզված են 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիտետրահիդրոպիրաններ և 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիպիպերիդիններ՝ նրանց ֆիզիոլոգիական ակտիվությունն ուսումնասիրելու նպատակով:

Տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում $HgCl_2$ ներկայությամբ էթօքսիմեթիլբրեթերների, մագնեզիումի և տեղակալված տետրահիդրոպիրան-4-ոնների փոխազդմամբ ստացված մագնեզիումի ալկոհոլատը ացետիլի ըլորիդի հետ գոյացրել է համապատասխան էսթերների տարածական իզոմերները (V—XII):

Ձույց է տրված, որ 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետօքսիպիպերիդինների տարածական իզոմերները (XVII—XVIII) ստացված են համապատասխան ըսպիրտների և ացետիլի ըլորիդի փոխազդմամբ:

SYNTHESIS OF 4-ETHOXYMETHYL-4- -ACETOXYTETRAHYDROPIRANES AND 4-ETHOXYMETHYL-4-ACETHOXYPIPERIDINES

S. H. VARTANIAN, A. S. NORAVIAN, L. H. AVETIAN and H. P. MKRTCHIAN

The synthesis of the title compounds was realised with the purpose of studying their physiological activity.

Treating the magnesium alcoholate obtained from the interaction between ethoxymethylchlorides, magnesium and substituted tetrahydropirane-4-ones in tetrahydrofuran medium in the presence of mercuric chloride with acetyl chloride the spatial isomers (V—XII) of the corresponding esters have been obtained.

The spacial isomers of 4-ethoxymethyl-4-acetoxypiperidines (XVII—XVIII) have been obtained by the interaction of the corresponding alcohols with acetylchloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 189 (1963); 17, 436 (1964), Арм. хим. ж., 21, 33 (1968)

2. A. H. Beckett, J. Walker, J. Pharmacy and Pharmacol., 7, 1039, (1955); И. Н. Назаров, Н. С. Простаков, Н. И. Швецов, ЖОХ, 26, 2798 (1956).
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР. ОХН, 1943, 50.
4. С. А. Варганян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, А. П. Мкртчян, Арм. хим. ж. 24, 505 (1971).
5. С. А. Варганян, А. С. Норавян, Л. О. Аветян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 24, 425 (1971).
6. H. J. Harper, A. H. Beckett, D. D. Balon, J. chem Soc., 1060, 2704.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГУАНИДИНА

XV. 3-ХЛОР-4-АЛКОСИБЕНЗИЛАМИНЫ И -ГУАНИДИНЫ

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

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

Поступило 19 V 1972

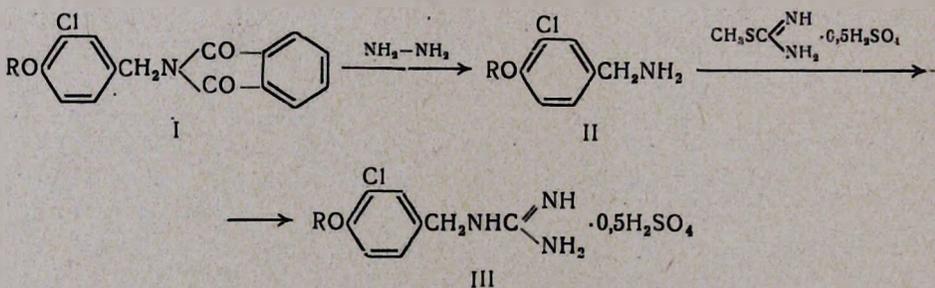
Осуществлен синтез 3-хлор-4-алкоксибензиламинов (II). Взаимодействием последних с сульфатом S-метилизотиомочевины и с фенилизотиоцианатом получены соответственно производные гуанидина III и тиомочевины IV.

Табл. 4, библиограф. ссылок 6.

При изучении структурных особенностей известных симпатолитических средств гуанидинового ряда (гуанетидин, бетанидин, ватенсол, энвакар и др.) трудно сделать обобщающие заключения относительно влияния какого-либо радикала или группы (кроме гуанидиновой) на гипотензивный эффект.

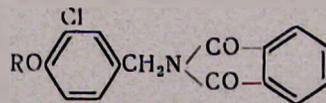
У одного препарата эффективным является сочетание β-гуанидиноэтильной группы с азациклооктаном (гуанетидин), у другого — сочетание гуанидинометильной группы с бензодиоксаном (энвакар). Активные структуры получены как при совмещении гуанидиноалкильной группы с незамещенной фенильной (бетанидин), так и с хлорзамещенной фенильной (ватенсол) группами. Наличие указанных активных препаратов среди производных гуанидина является основанием для новых синтетических исследований в этом ряду.

В настоящей работе, продолжая ранее начатые исследования [1,2], мы предприняли синтез замещенных гуанидинов III, сочетающих в структуре гуанидинометильную группу с 3-хлор-4-алкоксизамещенным фенильным радикалом. Синтез осуществили по схеме



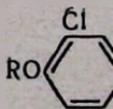
Исходные для аминов II N-(3-хлор-4-алкоксибензил)фталимиды (I) получены взаимодействием 3-хлор-4-алкоксибензилхлоридов [3,4] с фталимидом калия в среде диметилформаида. Соединения I бесцветные

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	Анализ, %								R _f *
				C		H		Cl		N		
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	83,1	159—161	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₃	63,50	63,69	4,39	4,01	11,48	11,75	4,94	4,64	0,35
C ₂ H ₅	79,1	136—138	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₃	64,84	64,66	4,23	4,47	11,18	11,23	4,87	4,44	0,40
C ₃ H ₇	76,9	108—110	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₃	65,50	65,55	4,60	4,78	10,42	10,75	4,65	4,25	0,45
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	74,9	95—97	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₃	65,65	65,55	4,48	4,78	10,87	10,75	4,04	4,25	0,48
C ₄ H ₉	76,5	102—104	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₃	66,11	66,40	5,64	5,28	10,78	10,31	4,16	4,07	0,50
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	72,7	116—118	C ₁₉ H ₁₈ ClNO ₃	66,70	66,40	5,12	5,28	10,55	10,31	3,84	4,07	0,54
C ₅ H ₁₁	82,0	72—73	C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₃	66,85	66,13	5,98	5,63	10,23	9,91	3,79	3,91	—
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	68,5	89—91	C ₂₀ H ₂₀ ClNO ₃	67,44	67,13	5,95	5,63	10,27	9,91	4,15	3,91	—

* Система эфир—пегролейный эфир (1:1), адсорбент—окись алюминия II степени активности (обнаружение парамидола).



R	Выход, %	Т. кип, °C/1 мм	Гидро- хлорид Т. пл., °C	Молекулярная формула
CH ₃	76,7	121—123	250—251	C ₈ H ₁₁ Cl ₂ NO
C ₂ H ₅	75,7	125—127	236—238	C ₉ H ₁₃ Cl ₂ NO
C ₃ H ₇	60,5	132—135	248—250	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ NO
<i>нзо</i> -C ₃ H ₇	58,4	135—136	230—231	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ NO
C ₄ H ₉	76,6	149—151	241—243	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NO
<i>нзо</i> -C ₄ H ₉	75,4	152—153	246—248	C ₁₁ H ₁₇ Cl ₂ NO
C ₅ H ₁₁	66,8	155—157	251—256	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₂ NO
<i>нзо</i> -C ₅ H ₁₁	73,2	162—163	252—251	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₂ NO

Таблица 2

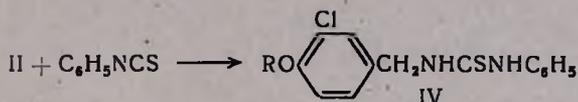
CH₂NH₂

А н а л и з, %							
С		Н		Сl		N	
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
46,47	46,17	4,80	4,84	33,96	34,05	6,48	6,73
48,60	48,89	5,84	5,43	32,42	32,07	6,24	6,34
51,03	51,07	6,30	6,00	29,96	30,16	5,55	5,96
51,48	51,07	6,31	6,00	30,47	30,16	5,71	5,96
52,53	52,88	6,44	6,47	28,23	29,45	5,31	5,62
52,62	52,88	6,86	6,47	28,24	28,45	5,29	5,62
54,50	54,75	7,08	6,89	26,63	26,95	5,18	5,32
54,61	54,75	7,10	6,89	26,72	26,95	5,41	5,32

вещества, хорошо кристаллизирующиеся из метанола. Гидразинолиз последних по Ингу и Манске [5] привел к 3-хлор-4-алкоксибензиламинам (II), которые представляют собой прозрачные жидкости, быстро мутнеющие на воздухе вследствие карбонизации.

Производные гуанидина III получены нагреванием аминов II с сульфатом S-метилизотиомочевины в водноспиртовой среде в течение 3 час. Замещенный гуанидин выпадает в виде кристаллического осадка при стоянии реакционной смеси в течение 10—12 час.

Для биологических испытаний из аминов II получены кристаллические гидрохлориды и производные тиомочевины IV. Последние синтезированы кипячением спиртовых растворов аминов с фенилизотиоцианатом.



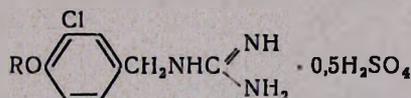
Чистота и индивидуальность замещенных фталимидов I и тиомочевины IV подтверждены тонкослойной хроматографией.

Экспериментальная часть

N-(3-Хлор-4-алкоксибензил)фталимиды (I) и 3-хлор-4-алкоксибензиламины (II) получены по ранее описанной методике [6] (табл. 1,2).

Сульфаты N-(3-хлор-4-алкоксибензил)гуанидинов (III). Смесь 0,01 моля II и 1,39 г (0,01 моля) сульфата S-метилизотиомочевины в 15 мл 50%-ного водного раствора этанола кипятят 3 часа и оставляют стоять 10—12 час. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси этанола с водой (1:1) (табл. 3).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	87,7	252—253	C ₉ H ₁₂ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	16,29	16,00	6,35	6,10
C ₂ H ₅	90,5	205—207	C ₁₀ H ₁₄ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	15,43	15,18	5,97	5,79
C ₃ H ₇	75,8	259—261	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	14,81	14,45	5,82	5,51
изо-C ₃ H ₇	75,9	255—258	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	14,67	14,45	5,65	5,51
C ₄ H ₉	72,3	263—264	C ₁₂ H ₁₈ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	13,91	13,78	5,44	5,26
изо-C ₄ H ₉	82,2	257—259	C ₁₂ H ₁₈ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	13,83	13,78	5,61	5,26
C ₅ H ₁₁	56,6	271—273	C ₁₃ H ₂₀ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	13,25	13,18	5,15	5,03
изо-C ₅ H ₁₁	84,9	265—266	C ₁₃ H ₂₀ ClN ₃ O · 0,5H ₂ SO ₄	13,37	13,18	5,26	5,03

N-(3-Хлор-4-алкоксибензил)тиомочевини (IV). К раствору 0,02 моля II в 15 мл этанола добавляют 1,5 г (0,02 моля) тиомочевинны и кипятят 2 часа. Выпавший при растирании осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 4). На хроматограмме в тонком слое окиси алюминия II степени активности IV проявляются одним пятном. R_f в пределах 0,44 — 0,49 в эфире; обнаружение парами йода.

Таблица 4

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	95,4	139—141	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ OS	9,31	9,15	10,36	10,45
C ₂ H ₅	93,4	125—126	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ OS	8,50	8,73	9,72	9,99
C ₃ H ₇	83,8	124—125	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ OS	8,26	8,36	9,35	9,57
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	84,1	121—122	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ OS	8,06	8,36	9,26	9,57
C ₄ H ₉	86,0	120—121	C ₁₈ H ₂₁ ClN ₂ OS	7,83	8,04	9,14	9,16
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	95,6	128—129	C ₁₈ H ₂₁ ClN ₂ OS	7,97	8,04	9,03	9,16

ԳՈՒԱՆԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XV. 3-ՔԼՈՐ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆՆԵՐ ԵՎ -ԳՈՒԱՆԻԴԻՆՆԵՐ

Պ. Ռ. ՀԱՆՈՐՅԱՆ, Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

3-Քլոր-4-ալկոքսիբենզիլֆթալամիդների հիդրազինալիզով սինթեզված են 3-քլոր-4-ալկոքսիբենզիլամիններ: S-մեթիլիզոթիոմիդանյութի և ֆենիլիզոթիոցիանատի հետ ամինների փոխազդմամբ համապատասխանորեն ստացված են գուանիդինի և թիոմիդանյութի ածանցյալներ:

Կենսաքանական փորձարկումների համար սինթեզված ամիններից ըստացված են բյուրեղական հիդրոքլորիդներ և թիոմիդանյութի ածանցյալներ:

GUANIDINE DERIVATIVES

XV. 3-CHLORO-4-ALKOXYBENZYLAMINES AND -GUANIDINES

P. R. AKOPIAN, T. R. HOVSEPIAN and H. A. HAROYAN

By the hydrazinolysis of 3-chloro-4-alkoxybenzylftalimides the 3-chloro-4-alkoxybenzylamines are synthesised. The latern compounds when treated with 5-methylisothiourea and phenylisothiocyanate, produce the corresponding substituted guanidines and thioureas.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 629 (1970).
2. Т. Р. Овсепян, П. Р. Акопян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., (в печати).
3. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, Р. Г. Мелик-Оганджян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 22, 406 (1969).
4. А. А. Ароян, Т. Р. Овсепян, В. В. Ледяев, Арм. хим. ж., 23, 1025 (1970).
5. H. Jng, R. Manske, J. Chm. Soc., 1926, 2348.
6. А. А. Ароян, А. Е. Есаян, Арм. хим. ж., 21, 207 (1968).

УДК 539.196.3+547.495.497+547.497.1+547.239.2

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ *симм*-ГИДРАЗИНО-*бис*-ДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЗАМЕЩЕННЫХ ДИТИОКАРБАЗИНОВЫХ КИСЛОТ С ХЛОРАЦЕТОНИТРИЛОМ

В. В. ДОВЛАТЯН и Ф. В. АВЕТИСЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

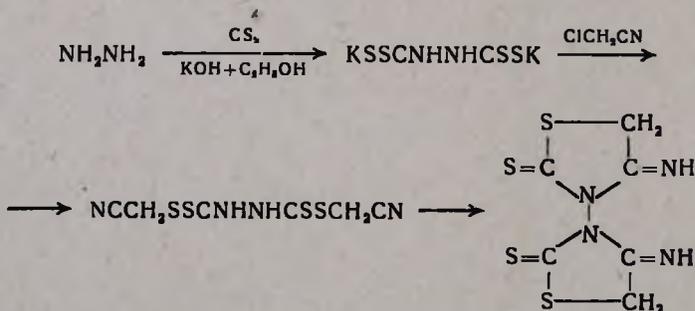
Поступило 22 VI 1972

Показано, что *симм*-гидразино-*бис*-дитиокарбонат калия с хлорацетонитрилом образует соответствующий *симм*-гидразино-*бис*-цианметилдитиокарбонат, между тем как β -моно- и β,β -дизамещенные дитиокарбазинаты калия или триэтиламмония в аналогичных условиях превращаются в производные тиазолидина-1,3.

Библ. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии солей N-монозамещенных дитиокарбаминовой кислоты с хлорацетонитрилом имеет место реакция гетероциклизации с образованием 3-алкил (арил)-4-иминотиазолидин-1,3-тионов-2. В аналогичных условиях, как и следовало ожидать, этилен-*бис*-дитиокарбамат натрия превращается в соответствующее производное *бис*-тиазолидинтиона симметричного строения.

Было естественно полагать, что при распространении указанной реакции на *симм*-гидразино-*бис*-дитиокарбонат калия можно было получить *симм*-гидразино-*бис*-цианметилдитиокарбонат, внутримолекулярная циклизация которого привела бы к образованию двухядерной гетероциклической системы, содержащей непосредственно связанные тиазолидиновые кольца.

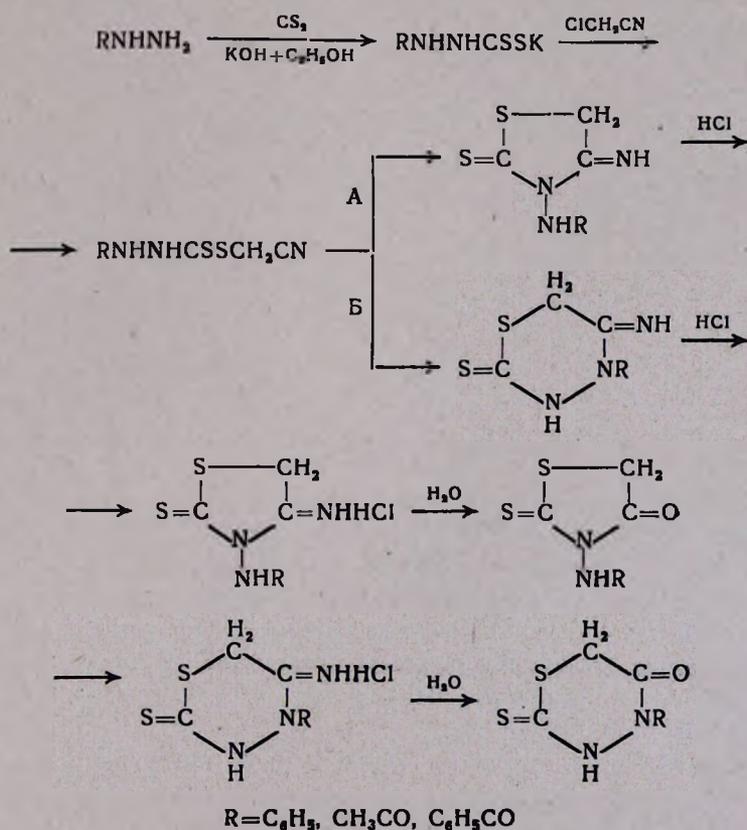


Опыты показали, что вопреки нашим ожиданиям, образующийся при осуществлении вышеприведенной схемы промежуточный *бис*-цианметил-*бис*-дитиокарбонат, в противоположность другим цианметилкарбаматам [1,2] и ранее изученным нами дитиокарбаматам, не подвергается

циклизации как при нагревании, так и при продолжительном воздействии хлористого водорода. Тем не менее представляло интерес вовлечение в сферу гетероциклизации солей аналогичного строения N-монозамещенных дитиокарбазинатов, легко получаемых при взаимодействии N-монозамещенных производных гидразина со смесью сероуглерода и щелочи или триэтиламина.

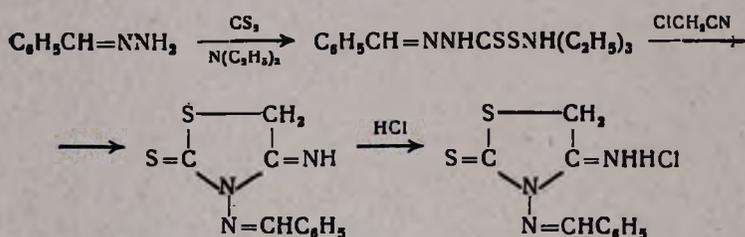
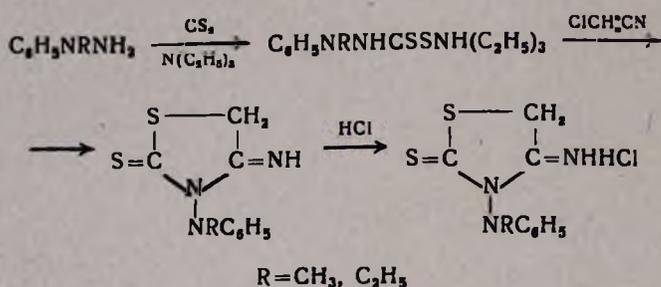
Показано, что β -фенил, β -бензоил и β -ацетилдитиокарбазинаты калия или триэтиламония в довольно мягких условиях с хлорацетонитрилом дают продукты, не содержащие по данным ИК спектроскопии циан-группу, но имеют отчетливое поглощение в области $1582-1640\text{ см}^{-1}$, характерное для иминогруппы. Наличие последней в синтезированных соединениях было подтверждено также получением соответствующих гидрохлоридов, которые по аналогии с другими гидрохлоридами иминопроизводных оксазолидина и тиазолидина под действием воды расщепляются с превращением в ожидаемые оксопроизводные.

С учетом наличия двух подвижных атомов водорода в исходных дитиокарбазинатах можно было ожидать образование как шестичленного, так и пятичленного циклов согласно одной из нижеуказанных схем:



Выбор между схемами А и В был сделан на основании следующих данных. Полученное из фенилгидразина конечное оксопроизводное по

своим свойствам оказалось идентичным с 3-фениламино-4-оксотиазолидин-1,3-тионом-2, описанным в [3] и полученным путем нагревания бис-карбоксиметилового эфира тетрадиоугольной кислоты с гидрохлоридом фенилгидразина в присутствии соды. Это указывает на содержание пятичленных циклов в полученных соединениях и, следовательно, на вероятность протекания реакции по схеме А. Данный вывод был подкреплён в дальнейшем новыми опытами, проведенными с производными гидразина, не содержащими атом водорода у β -атома азота. В качестве удобных в этом отношении объектов были взяты β -фенил- β -алкилгидразины и бензалгидразон. Опыты показали, что полученные из этих соединений дитиокарбазинаты триэтиламмония с хлорацетонитрилом также образуют циклические продукты, родственные по ИК спектроскопии вышеуказанным производным тиазолидина-1,3.



Экспериментальная часть

симм-Гидразино-бис-дитиокарбонат калия. 5,6 г (0,1 моля) едкого кали растворяют в 20 мл абс. этанола, при сильном охлаждении (лед+соль) добавляют 1,6 г (0,05 моля) гидразина, затем 7,6 г (0,1 моля) сероуглерода. Смесь перемешивают при охлаждении 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день реакционную массу нагревают 3 часа при 50°. Добавляют 30 мл эфира и осадок отфильтровывают. Выход 10,7 г (82,3%), т. пл. выше 300°. Найдено %: N 10,87; S 50,00. $C_2H_2N_2S_4K_2$. Вычислено %: N 10,77; S 49,22.

β -Фенилдитиокарбазинат калия. 2,8 г (0,05 моля) едкого кали растворяют в 15 мл абс. этилового спирта, при сильном охлаждении (лед+соль) добавляют 5,4 г (0,05 моля) фенилгидразина, затем 3,8 г (0,05 моля) сероуглерода. Смесь перемешивают при охлаждении 2 часа и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 20 мл эфира и осадок от-

фильтровывают. Выход 9,1 г (82,7%), т. пл. 140—141° (с разложением).
Найдено %: N 12,36; S 29,07. $C_7H_7N_2S_2K$. Вычислено %: N 12,61; S 28,82.

Аналогично получены следующие дитиокарбазинаты. *β-Ацетилдитиокарбазинат калия*. Выход 85,0%, т. пл. 78—79 (с разл.).
Найдено %: N 15,03; S 33,65. $C_5H_5N_2S_2OK$. Вычислено %: N 14,89;
S 34,04. *β-Бензоилдитиокарбазинат калия*. Выход 90,0%, т. пл. 302—
303° (с разлож.). Найдено %: N 11,35; S 24,97. $C_6H_7N_2S_2OK$. Вычислено %: N 11,20; S 25,60.

бис-Дианметилдитиокарбонат. К суспензии 2,6 г (0,01 моля) *симм-гидразино-бис-дитиокарбоната* калия в 7 мл этилового спирта при перемешивании и охлаждении (лед + соль) прибавляют 1,5 г (0,02 моля) хлорацетонитрила, после чего смесь перемешивают 1 час, а затем при комнатной температуре 30 мин. Добавляют 30 мл воды и осадок отфильтровывают. Выход 2 г (76,5%), т. пл. 120—121°. Найдено %: N 21,39; S 49,09. $C_6H_6N_4S_4$. Вычислено %: N 21,37; S 48,85.
 ν_{C-N} 2250, ν_{NH} 3260, $\nu_{C=S}$ 1520 $см^{-1}$.

3-Фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. К суспензии 2,2 г (0,01 моля) *β-фенилдитиокарбазината* калия в 7 мл этилового спирта при перемешивании и охлаждении (лед + соль) прибавляют 0,75 г (0,01 моля) хлорацетонитрила, после чего продолжают перемешивание в течение часа, а затем добавляют 30 мл воды и выпавший осадок отфильтровывают. Выход 2,1 г (90,4%), т. пл. 78—79° (50% этанола). Найдено %: N 19,22; S 28,76. $C_9H_9N_3S_2$. Вычислено %: N 18,83; S 28,69.
 $\nu_{C_{11}H_9}$ 1596, $\nu_{C=N}$ 1630, ν_{NH} 3190 $см^{-1}$. ν_{C-N} отсутствует.

Аналогично получены следующие иминотиазолидины. *3-Ацетил-амино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2*. Выход 54,4%, т. пл. 145—146° (с разл.). Найдено %: N 22,53; S 34,01. $C_5H_7N_3S_2O$. Вычислено %: N 22,22; S 33,86. $\nu_{C=O}$ 1670, $\nu_{C=N}$ 1640, ν_{C-S} 1500, ν_{NH} 3200 $см^{-1}$. $\nu_{C=N}$ отсутствует. *3-Бензоиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2*. Выход 90,0%, т. пл. 130—131° (50% этанола). Найдено %: N 17,65; S 26,10. $C_{10}H_9N_3S_2O$. Вычислено %: N 17,52; S 25,50. $R_f^* = 0,42$. $\nu_{C=N}$ 1582, $\nu_{C=O}$ 1634, ν_{NH} 3133 $см^{-1}$. $\nu_{C=N}$ отсутствует.

3-Бензоиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. К 1,36 г (0,01 моля) бензоилгидразина, 1 г (0,01 моля) триэтиламина в 4 мл воды при охлаждении льдом добавляют 0,9 г (0,012 моля) сероуглерода и оставляют на ночь. На следующий день раствор несколько раз экстрагируют эфиром, удаляют эфирный слой, а к раствору при охлаждении (лед + соль) добавляют 0,75 г (0,01 моля) хлорацетонитрила, перемешивают при комнатной температуре 30 мин., добавляют 50 мл воды и осадок отфильтровывают. Выход 2,4 г (95,5%), т. пл. 132—133° (50% этанола).

Аналогично получены следующие иминотиазолидины. *3-N-Метил-N-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2*. Выход 87,5%, т. пл. 65—66°. Найдено %: N 17,85; S 27,12, 26,61. $C_{10}H_{11}N_3S_2$. Вычислено %: N 17,72; S 27,00. $\nu_{C_{10}H_8}$ 1579, $\nu_{C=N}$ 1650 $см^{-1}$. $\nu_{C=N}$ отсутствует.

3-*N*-Этил-*N*-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. Выход 89,9%, т. пл. 85—86°. Найдено %: N 17,00, S 25,83. $C_{11}H_{13}N_3S_2$. Вычислено %: N 16,73; S 25,49. ν_{C-H} 1570, $\nu_{C=N}$ 1650 cm^{-1} . ν_{C-N} отсутствует.

3-Бензиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. Выход 93,6%, т. пл. 110—112°. Найдено %: N 17,57; S 26,91, 27,10. $C_{10}H_9N_3S_2$. Вычислено %: N 17,87; S 27,23. ν_{C-H} 1611, $\nu_{C=N}$ 1658 cm^{-1} . ν_{C-N} отсутствует.

Гидрохлорид 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тион-2. 0,3 г (0,0013 моля) 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2 растворяют в 4 мл ацетона, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до прекращения образования мути. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают абс. эфиром и высушивают на воздухе. Выход 0,35 г (95,5%), т. пл. 195—96° (с разл.). Найдено %: N 18,98; S 28,58; Cl 16,29. $C_5H_8ClN_3S_2O$. Вычислено %: N 18,64; S 28,38; Cl 15,74.

Аналогично получены следующие гидрохлориды. Гидрохлорид 3-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2. Выход 96,5 %, т. пл. 160—161° (с разл.). Найдено %: N 16,26; S 24,27; Cl 13,77. $C_9H_{10}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 16,18; S 24,62; Cl 13,69. Гидрохлорид 3-*N*-метил-*N*-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2. Выход 97,5%, т. пл. 149—150° (с разл.). Найдено %: N 15,57; Cl 12,63; S 23,65. $C_{10}H_{12}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 15,35; Cl 12,97; S 23,40. Гидрохлорид 3-*N*-этил-*N*-фениламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2. Выход 97,8 %, т. пл. 130—131°. Найдено %: N 14,75; Cl 12,51; S 23,07. $C_{11}H_{14}ClN_3S_2$. Вычислено %: N 14,60; Cl 12,34; S 22,64.

3-Ацетиламино-4-оксотиазолидин-1,3-тион-2. 0,2 г (0,001 моля) гидрохлорида 3-ацетиламино-4-иминотиазолидин-1,3-тиона-2 растворяют в 3 мл воды и оставляют на ночь. На следующий день смесь экстрагируют эфиром, эфирные экстракты высушивают и удаляют растворитель при комнатной температуре. Выход 0,15 г (78,9%), т. пл. 128—129°. Найдено %: N 14,91; S 33,89. $C_5H_6N_2O_2S_2$. Вычислено %: N 14,73; S 33,69. Аналогично получен 3-фениламино-4-оксотиазолидин-1,3-тион-2. Выход 76,3%, т. пл. 134—135°, по данным [3] т. пл. 133,5—134°. Найдено %: N 12,37; S 28,60. $C_9H_9N_2S_2O$. Вычислено %: N 12,51; S 28,57.

ՊԵՏԻՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

սիմ-շիմրազինա-բիս-դիֆոկարբոնաթթվի ԱՂԵՐԻ, ՏԵՂԱԿԱԿԱՏ
դիֆոկարբազինաթթվի եվ ՔԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ ՓՈՆԱԶՂՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Յ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Յուլյ է տրված, որ կալիումի սիմ-հիդրազինա-բիս-դիֆոկարբոնատը Քլորացետոնիտրիլի հետ առաջացնում է համապատասխան սիմ-հիդրազինա-բիս-ցիանմեթիլդիֆոկարբոնատ, մինչդեռ β-մոնո- և β,β-երկտեղակալված

* Носитель Al_2O_3 (акт. II) элюент—система—ацетон—гексан 1:1,5

դիթիոկարբազինաթթվի կալիումական կամ տրիէթիլամոնիումային աղերը նույն պայմաններում փոխարկվում են թիազոլիդին-1,3-ի ածանցյալներ:

SYNTHESIS OF PESTICIDES

INTERREACTION OF *symm*-HYDROZINO-*bis*-THIOCARBONATES AND SUBSTITUTED DITHIOCARBAZINIC ACIDS WITH CHLOROACETONITRILE

V. V. DOVLATIAN and F. V. AVETISSIAN

It has been shown that the reaction of potassium *symm*-hydrozino-*bis*-dithiocarbonate with chloroacetonitrile leads to the corresponding *symm*-hydrazino-*bis*-cyanomethyldithiocarbonate, while potassium or triethylammonium salts of β -mono- or, β,β -disubstituted dithiocarbazinic acids produce 1,3-tiazolidine derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 23, 173 (1970).
2. В. В. Довлатян, Э. В. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 23, 295 (1970).
3. Bellst IV, 26—27, 311.

УДК 542.91+677.494 ≅ 678+547.458.8+677.744.53+547.315.2

СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНОЙ СМЕСИ
 ВИНИЛАЦЕТАТА И ХЛОРОПРЕНА

Р. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. АНДРЕАСЯН, Г. О. ЕРОЯН и А. В. МУШЕГЯН

Проблемная химическая лаборатория обувной фирмы «Масис»

Поступило 20 IV 1972

Разработаны условия прививки из бинарной смеси винилацетата и хлоропрена, используя систему целлюлоза — $Fe^{2+} - O_2$.

Исследовано влияние ронгалита на кинетику привитой полимеризации винилацетата и хлоропрена по системе целлюлоза — $Fe^{2+} - O_2$.

Доказано образование химической связи (прививки) с использованием метода избирательной экстракции и ИК спектрального анализа.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В последнее время в области исследований высокомолекулярных соединений особое место занимает модификация целлюлозных материалов, в частности, получение привитых сополимеров целлюлозы из различных бинарных смесей мономеров [1—6].

Существенный интерес в этой области могут представить привитые сополимеры целлюлозы с использованием бинарной смеси виниловых и диеновых мономеров, т. к. использование диеновых полимеров может придать целлюлозе ряд ценных свойств, которыми не обладают виниловые полимеры.

Учитывая особенности условий прививки полидиенов, отличающихся от условий прививки виниловых полимеров по системе целл. — $Fe^{2+} - H_2O_2$ [7], Роговиным с сотрудниками разработана окислительно-восстановительная система целл. — $Fe^{2+} - O_2$, позволяющая получить привитый сополимер без образования гомополидиена, с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя [8, 9, 10].

Этот метод и был использован нами при исследовании прививки к целлюлозе из бинарных смесей виниловых и диеновых мономеров.

В настоящей статье излагаются полученные результаты. Возможность проведения привитой сополимеризации из бинарной смеси виниловых и диеновых мономеров в отсутствие H_2O_2 , по-видимому, можно объяснить окислением диенового мономера в условиях проведения привитой сополимеризации. Это предположение было подтверждено, в частности, обнаружением перекисных групп (полоса поглощения 882 и 860 cm^{-1}) [11], в ИК спектре хлоропрена, выдержанного в условиях

прививки при 57°. Следовательно, прививка к целлюлозе осуществляется в результате наличия окислительно-восстановительной системы Fe^{2+} (удержанный карбоксильными группами молекулы целлюлозы) и перекиси мономера. Дополнительным подтверждением этого вывода является то, что при проведении реакции в атмосфере инертного газа (аргон) полимеризация хлоропрена или сополимеризация винилацетата и хлоропрена, а также прививка этих мономеров к целлюлозе в отсутствие перекиси водорода (в условиях проведения реакции привитой сополимеризации) не имеет места.

В качестве исходного целлюлозного материала была использована бязь арт. 208, для прививки—25%-ная водная эмульсия смеси винилацетата (ВА) и хлоропрена (ХП) в отношении 1:1 (рис. 1). Достаточное количество—20—25% от веса целлюлозы привитого полимера получается при использовании 10%-ной водной эмульсии винилацетата и хлоропрена).

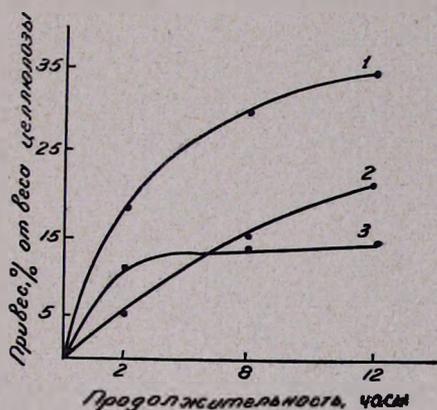


Рис. 1. 1 — общее количество привитого ПВА и ПХП; 2 — количество привитого ПВА; 3 — количество привитого ПХП.

Как видно из приведенных данных (рис. 1), при использовании бинарной смеси ВА и ХП реакция привитой полимеризации винилацетата к целлюлозе заканчивается в течение 10—12 час. Значительно быстрее происходит прививка хлоропрена, которая заканчивается через 1—1,5 часа.

Разность скоростей реакции объясняется, по-видимому, различной реакционной способностью этих мономеров.

По окончании прививки полученный сополимер целл.—ПВА—ПХП подвергали избирательной экстракции сначала спиртом и затем бензолом. При прививке смеси ВА и ХП к целлюлозе во всех случаях наблюдалось образование экстрагируемого бензолом непривитого ПВА—ПХП. После 16 час. экстракции количество привитого полимера определяли по привесу, элементному анализу и бромному числу (табл.).

Таблица

Состав привитого сополимера

Общее количество привитого полимера, %	Количество привитого ПВА, %	Количество привитого ПХВ, %		Содержание хлора в привитом сополимере, %	
		по анализу содержания хлора	по брэм-ному числу	по элементному анализу	рассчитан по привесу
22,8	9,5	13,1	12,90	6,15	5,28
40,8	28,8	11,5	12,40	5,01	4,28
42,6	26,5	14,8	13,90	6,45	5,92
12,4	3,4	9,5	10,10	4,49	3,86
19,7	12,0	7,2	8,00	3,36	2,88
25,4	18,7	7,3	8,09	3,39	2,92

Количество привитого полимера и ПВА рассчитано по среднему значению результатов, определенных по привесу и элементному анализу.

С целью снижения температуры при исследовании окислительно-восстановительной системы целл. — Fe^{2+} — O_2 добавлено небольшое количество ронгалита (0,05% веса раствора).

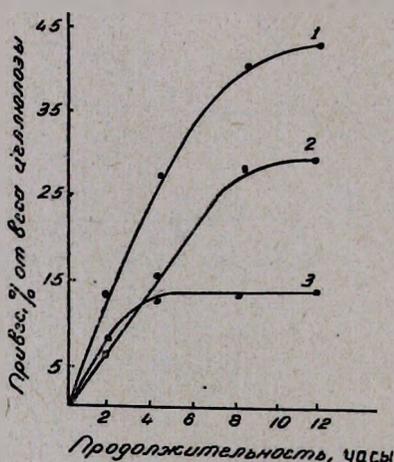


Рис. 2. 1 — количество привитого ПХП и ПВА; 2 — количество привитого ПВА; 3 — количество привитого ПХП.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что одинаковое количество привитого полимера получается в присутствии минимального количества ронгалита при снижении температуры прививки с 57 до 20°.

Было установлено, что используя вышеуказанную окислительно-восстановительную систему с добавлением небольшого количества ронгалита, можно не только провести прививку к целлюлозе при сравнительно низких температурах (20° или ниже), но и значительно увеличить количество привитого полимера.

Для доказательства образования химической связи (прививки) между целлюлозой и полимерами, а также установления структуры полимеров был применен метод ИК спектрального анализа.

В ИК спектре модифицированной целлюлозы обнаружено поглощение в области 710 см^{-1} , относящееся к $\text{C}-\text{Cl}$ в ПХП и 1710 см^{-1} и к ацетатной группе в ПВА, несколько отличное от обычных частот в сложных эфирах, что, по-видимому, объясняется образованием водородных связей с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы.

В ИК спектре привитого полимера обнаружена также широкая полоса в области $3300-3500 \text{ см}^{-1}$, которая относится к гидроксильным группам целлюлозы.

Интенсивность поглощения ОН группы в модифицированной целлюлозе меньше, чем в исходной.

Образование химической связи (прививки) доказывается также тем, что после избирательной экстракции в ИК спектре модифицированной целлюлозы обнаруживаются полосы, характерные как для ПВА, так и для ПХП.

ՅՆԼՅՈՒՈՋԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏ—ՔԼՈՐԱՊՐԵՆ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Գ. Հ. ԱՆԴՐԵԱՍԻԱՆ, Գ. Հ. ԵՐՈՅԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳԻԱՆ

Մշակված են վինիլացետատ—քլորապրեն բինար խառնուրդից ցելյուլոզի պատվաստման պայմանները՝ ցելյուլոզ— $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ համակարգի օգտավորմամբ:

Հետազոտված է նաև ռոնգալիտի ազդեցութունը պատվաստման պրոցեսի կինետիկայի վրա, ցելյուլոզ— $\text{Fe}^{2+}-\text{O}_2$ սիստեմի կիրառման դեպքում: Ի՛նչ սպեկտրալ անալիզի, ընտրողական էքստրակցիայի և քիմիական անալիզի մեթոդներով ապացուցված է ցելյուլոզի և սինթետիկ պոլիմերի միջև քիմիական կապի (պատվաստում) առաջացումը:

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE
BY THE USE OF BINARY MIXTURES OF VINYL ACETATE
AND CHLOROPREN

R. G. GRIGORIAN, G. H. ANDREASSIAN, G. H. EROYAN and
A. V. MUSHEGHIAN

Using mixtures of vinyl acetate and chloropren in the presence of cellulose — $\text{Fe}^{++} - \text{O}_2$ graft copolymers of cellulose are synthesized and their structures determined by electron microscopy and infrared spectral analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Станченко, Р. М. Лившиц, Т. А. Иоффе, З. А. Роговин, *Cellulose Chem. and Techn.*, 3, 567 (1969).
2. Landells, *J. Soc. Dyer. Colour.*, 67, 388 (1951).
3. N. Geacintov, V. Stannet, E. Abrahamson, G. Hermans, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 54 (1960).
4. I. Sakurada, T. Okada, S. Hatakeyama, E. Kumura, *J. Appl. Polym. Sci.*, Part C2, 4 (1963).
5. Рапсон, Квасника, *Хим. технол. полим.*, 5, 107 (1965).
6. Ф. Ибрагимов, Д. Мухамедалиев, Т. Г. Гафуров, *Высокомол. соед.*, 7, 1475 (1970).
7. Д. Бриджефорд, *Хим. технол. полим.*, 9, 61 (1962).
8. Р. Г. Григорян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, *Высокомол. соед.*, 1, 76, (1967).
9. Р. Г. Григорян, З. А. Роговин, *Технол. текст. пром.*, 6, 90 (1967).
10. Р. Г. Григорян, З. А. Роговин, Т. А. Соболева, А. П. Супрун, *Промышл. Армении*, 7, 38 (1970).
11. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, М., 1963, стр. 171.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.73+661.8.532+546.74+541.123.31+546.171.1

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ В ВОДНО-АММИАЧНЫХ
 РАСТВОРАХ ПРИ 20 и 40°C

Р. С. МХИТАРЯН, Р. А. ЗАКАРЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1972

Изучение растворимости солей Zn, Cd, Cu и др. в водных растворах аммиака дает возможность выявить пути использования аммиака как средства для их очистки перекристаллизацией и разделением.

Общеизвестно, что взаимодействие между аммиаком и некоторыми металлами (Zn, Cd, Cu и др.) протекает в две стадии: при малых концентрациях аммиака в равновесной жидкой фазе образуются основные соли, а при высоких — аммиакаты. Соли металлов подгруппы I, II, VI и VIII групп образуют аммиакаты $MeX_n \cdot mNH_3$ и $MeX_n \cdot mNH_3 \cdot nH_2O$ общего состава. Основные соли — по составу $MeX_2 \cdot mMe(OH)_2 \cdot nNH_3 \cdot sH_2O$.

Изучена система $NiSO_4-NH_3-H_2O$ при 20 и 40° с целью определения ее растворимости и влияния температуры на взаимодействие между сульфатом никеля и аммиаком в водной среде в широком интервале концентраций аммиака.

Для определения состава твердой и жидкой фаз они подверглись химическому анализу. Состав твердой фазы определялся методом остатков Шрейнемакерса.

Кристаллизация аммиакатов системы $NiSO_4-NH_3-H_2O$ при 20° начинается при содержании 16,85% аммиака и завершается при 23,9% (рис. 1) с образованием $NiSO_4 \cdot 4,71NH_3 \cdot 2,7H_2O$ в виде темнофиолетовых кристаллов.

Как видно из изотермы растворимости (рис. 2), при 40° кристаллизация наступает при 18,19%-ном содержании аммиака и завершается при 26,5% с получением соединения $NiSO_4 \cdot 4,75NH_3 \cdot 1,12H_2O$.

Твердые фазы основных солей сульфата никеля являются образованиями переменного состава — все они содержат аммиак и имеют состав $NiSO_4 \cdot mNi(OH)_2 \cdot nNH_3 \cdot sH_2O$, где m, n, s имеют различные значения (табл.).

Полученные данные говорят о том, что при увеличении концентрации аммиака в системе нарастает молекулярное отношение $NH_3/$

NiSO_4 , которое в дальнейшем остается постоянным, что указывает на завершение образования основных солей и начало образования аммиакатов.

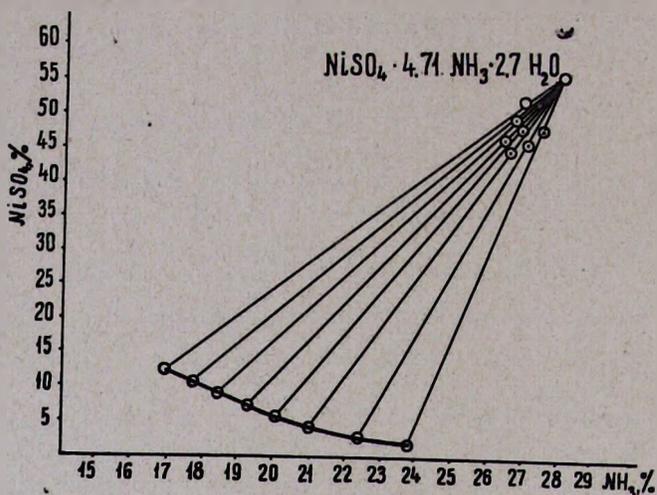


Рис. 1

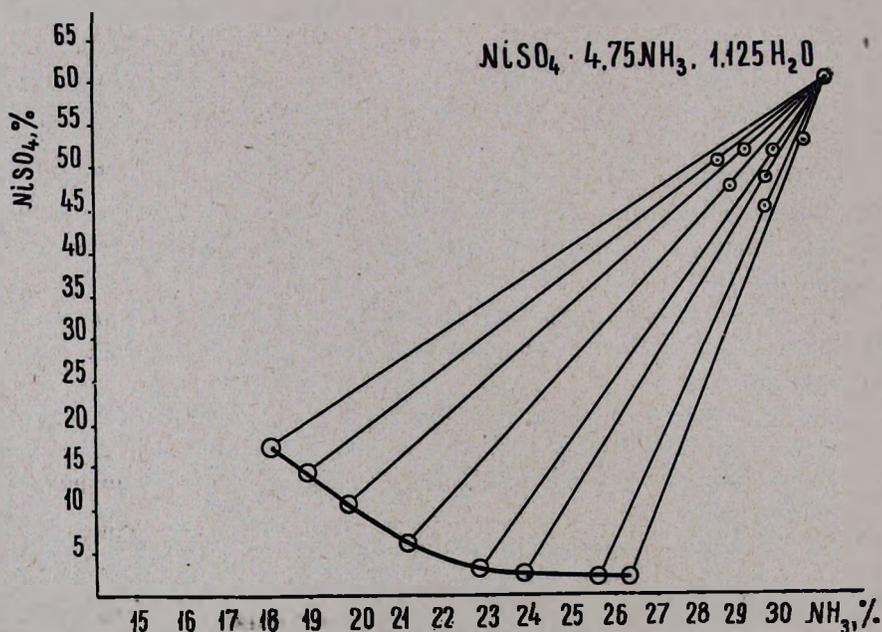


Рис. 2

Изучены кривые нагревания аммиакатов $\text{NiSO}_4 \cdot 4.71 \text{NH}_3 \cdot 2.71 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 4.75 \text{NH}_3 \cdot 1.12 \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что при 45 и 58° удаляется вода, при 380 и 505° — все молекулы аммиака, и остается чистый NiSO_4 , который при 865—920° разлагается до чистого NiO (рис. 3, 4).

Таблица

Состав твердой фазы основных солей при 20 и 40°, %

П р и 20°				С о с т а в
NH ₃	NiSO ₄	Ni(OH) ₂	H ₂ O	
1,35	42,96	7,17	48,52	NiSO ₄ ·2,9NH ₃ ·0,06Ni(OH) ₂ ·8,14H ₂ O
1,10	39,90	2,95	56,05	
2,50	36,30	2,48	58,72	
4,59	37,26	8,64	50,49	
6,07	38,12	7,65	51,84	
9,43	34,40	18,05	38,12	
12,20	39,70	7,25	40,85	
13,21	40,00	3,21	43,60	
14,11	43,00	1,80	41,10	
П р и 40°				NiSO ₄ ·2,4NH ₃ ·0,002Ni(OH) ₂ ·4,44H ₂ O
0,71	61,11	30,80	7,4	
4,42	66,04	29,20	10,54	
13,40	43,41	23,30	19,90	
5,03	45,20	12,80	36,97	
8,14	66,30	23,40	2,16	
2,20	45,50	21,20	31,10	
4,97	57,80	9,80	28,43	
12,60	57,10	1,23	29,17	
15,00	56,01	0,01	28,98	

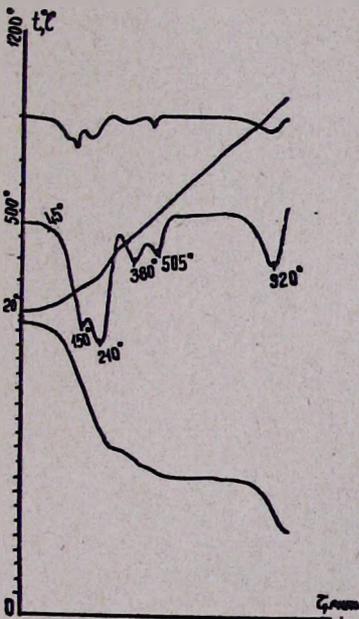


Рис. 3

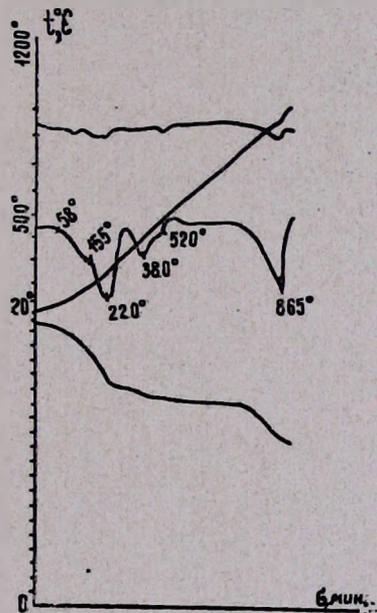


Рис. 4

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Уразов, А. К. Киракосян, Р. С. Мхитарян, ЖНХ, 3, 464, 470 (1958).
2. А. К. Киракосян, ЖНХ, 4, 2779 (1959).
3. Р. С. Мхитарян, Канд. дисс., Ереван, ЕГУ, 1957.

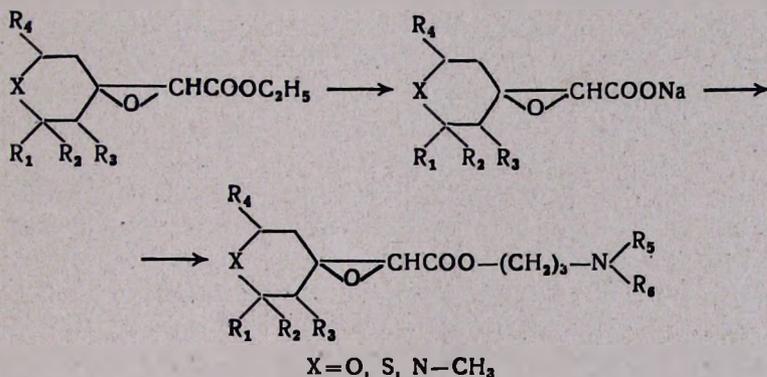
АМИНОЭФИРЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ГЛИЦИДНЫХ
 КИСЛОТ

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

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

Поступило 3 IV 1972

На основе шестичленных гетероциклических кетонов нами синтезированы глицидные эфиры с хорошими выходами [1]. Из них получен ряд аминоэфиров для изучения зависимости биологической активности от строения этих соединений. Соли глицидных кислот получают при гидролизе эфиров водной щелочью и последующем выпаривании. Полученный сухой остаток вводится в реакцию с γ -диалкиламинопропилхлоридами в растворе диметилформаида; в этом растворителе соли глицидных кислот растворяются хорошо, а температуру реакционной смеси можно повысить до 110°.

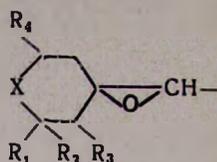


Полученные препараты переданы на фармакологическое испытание, предварительные данные которого показали, что некоторые из них обладают физиологической активностью.

Экспериментальная часть

Получение солей глицидных кислот алкоголятным методом описано в работе [1].

К 15%-ному водному раствору едкого натра при перемешивании медленно прибавляют эквивалентное количество глицидного эфира и нагре-



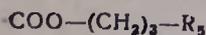
X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
O	CH ₃	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	47,0	152—154/3	C ₁₄ H ₂₅ NO ₄	1,4660	1,036
O	CH ₃	CH ₃	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	62,6	159—161/2	C ₁₉ H ₂₉ NO ₄	1,4670	1,033
O	CH ₃	CH ₃	H	H	P	56,6	184—187/3	C ₁₇ H ₂₉ NO ₄	1,4810	1,059
O	CH ₃	CH ₃	H	H	M	62,5	198—199/3	C ₁₆ H ₂₇ NO ₅	1,4860	1,105
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	N(CH ₃) ₂	40,0	174—176/5	C ₁₅ H ₂₇ NO ₄	1,4690	1,045
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	60,0	179—181/3	C ₁₇ H ₃₁ NO ₄	1,4700	1,005
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	P	46,2	196—198/3	C ₁₈ H ₃₁ NO ₄	1,4860	1,054
O	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	M	56,0	210—213/4	C ₂₇ H ₂₉ NO ₅	1,4860	1,089
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	36,0	158—160/2	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ O ₃	1,4740	1,001
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	46,4	168—170/2	C ₁₇ H ₃₁ N ₂ O ₃	1,4695	0,981
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	P	40,0	186—189/3	C ₁₈ H ₃₃ N ₂ O ₃	1,4870	1,011
CH ₃ N	H	H	CH ₃	CH ₃	M	40,0	195—198/2	C ₁₇ H ₃₀ N ₂ O ₄	1,4870	1,056
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	31,0	165—168/2	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₃	1,4775	1,001
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	34,5	176—179/2	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₃	1,4760	0,991
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	P	32,1	200—203/3	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O ₃	1,4875	1,020
CH ₃ N	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	M	39,9	205—208/3	C ₁₈ H ₃₁ N ₂ O ₄	1,4910	1,057
S	H	H	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	45,0	172—175/3	C ₁₄ H ₂₅ NSO ₃	1,4955	1,067
S	H	H	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	45,8	190—193/3	C ₁₆ H ₂₉ NSO ₃	1,4930	1,036
S	H	H	CH ₃	CH ₃	P	57,0	205—206/3	C ₁₇ H ₂₉ NSO ₃	1,5080	1,076
S	H	H	CH ₃	CH ₃	M	57,3	216—218/3	C ₁₆ H ₂₇ NSO ₄	1,5080	1,137
S	CH ₃	CH ₃	H	H	N(CH ₃) ₂	48,5	184—186/4	C ₁₄ H ₂₅ NSO ₃	1,4970	1,057
S	CH ₃	CH ₃	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	50,0	183—186/2	C ₁₆ H ₂₉ NSO ₃	1,4925	1,047
S	CH ₃	CH ₃	H	H	P	67,6	225—228/5	C ₁₇ H ₂₉ NSO ₃	1,5070	1,067
S	CH ₃	CH ₃	H	H	M	65,0	210—212/3	C ₁₆ H ₂₇ NSO ₄	1,5080	1,123

P — пиперидил; M — морфолил.

вают при температуре кипения водяной бани 4 часа. После охлаждения реакцию массу экстрагируют эфиром, отделяют нижний слой и выпаривают воду досуха на кипящей водяной бане. Полученное вещество является натриевой солью глицидной кислоты.

Получение аминокэфиров. 0,02 моля натриевой соли глицидной кислоты и 0,022 моля γ -диалкиламинопропилхлорида в 30 мл диметилфор-

Таблица



А н а л и з, %								Оксалат		Т. пл., °С
С		Н		N		S		N, %		
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
62,04	61,96	9,60	9,28	5,08	5,16			4,05	3,87	87—88
63,89	64,18	10,01	9,76	4,58	4,67			3,73	3,60	96
65,54	65,56	9,53	9,38	4,41	4,49			3,65	3,49	111
60,90	61,31	8,75	8,68	4,26	4,47			3,56	3,47	89
63,06	63,12	9,88	9,53	5,06	4,91			3,74	3,73	84
65,30	65,14	10,06	9,97	4,71	4,47			3,61	3,47	90
64,52	64,42	10,00	9,60	4,35	4,30			3,65	3,37	103
62,02	62,36	9,21	8,92	3,98	4,28			3,24	3,35	86—87
63,31	63,34	10,01	9,92	10,05	9,85			7,33	7,48	108
65,72	65,34	9,98	10,32	9,05	8,96			6,78	6,96	87—88
67,00	66,63	9,66	9,94	8,95	8,63			7,01	6,75	89—90
62,60	62,54	9,01	9,26	8,44	8,58			6,45	6,72	84—86
64,26	64,39	9,78	10,13	8,90	9,39			7,00	7,21	131
66,71	66,21	10,52	10,50	8,53	8,58			6,83	6,72	108—110
67,50	67,41	9,82	10,12	8,04	8,28			6,87	6,77	115
63,26	63,49	9,48	9,47	7,90	8,22			6,41	6,50	105—106
58,66	58,50	8,99	8,76	5,01	4,87	10,72	11,15	3,62	3,71	117—118
61,02	60,91	8,82	9,26	4,81	4,44	10,57	10,16	3,43	3,45	109—110
61,87	61,60	8,57	8,82	4,34	4,22	10,51	10,88	3,21	3,32	135—137
58,68	58,33	8,42	8,26	4,33	4,25	10,18	9,73	3,46	3,34	125
58,61	58,50	9,08	8,76	4,76	4,87	11,18	11,15	3,43	3,71	120
61,21	60,91	9,40	9,26	4,51	4,44	9,77	10,16	3,32	3,45	106
61,91	61,60	9,19	8,82	4,65	4,22	10,68	10,88	3,64	3,32	123
58,00	58,33	8,30	8,26	4,37	4,25	9,63	9,73	3,75	3,34	103

мамиды, перемешивая нагревают при 90—110° в течение 8—10 час. По окончании реакции отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы и выходы полученных аминоксидов приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. жур. 25, 173 (1972).

Ընդհանուր և ֆիզիկական ֆիմիա

Խաչատրյան Մ. Ա., Ազատյան Վ. Վ. — Բորի օքսիդի վրա ջրածնի ատոմների հետե-
տերոզեն ռեկոմբինացիայի կինետիկան 177

Շահնազարյան Ի. Կ., Դսեղյան Տ. Մ., Սաչյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Բոցա-
վառման երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև ջրածնի դանդաղ օքսիդաց-
ման ռեակցիայի կինետիկական ուսումնասիրություններ 183

Մինասյան Վ. Թ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Բորածթվով և կալիումի
բրոմիդով մշակված անոթներում ազոտի օքսիդներով հարուցված մեթանի
օքսիդացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրություն 187

Գրիգորյան Ֆ. Հ. — ՀՊՌ մեթոդով շիթում տարրական ռեակցիաների կինետիկայի
ուսումնասիրության մեթոդիկա 194

Անօրգանական և անալիտիկ ֆիմիա

Բաբայան Հ. Գ., Զքյան Գ. Ս., Փանոսյան Գ. Ս., Անեմյան Օ. Հ., Անդրեսյան
Ջ. Ռ. — Մծմրային դազի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ազոտած-
ծմբածթվական լուծույթները սելենի վերականգնման պրոցեսի վրա: I
Քանքանյան Ա. Գ., Գասալարյան Ս. Ե. — ՀՄՄՀ բնական սորբենտների ուսումնա-
սիրություն. Տրամհատների (դիատոմիտների) հատկությունների ուսում-
նասիրություն 202

Վարդանյան Ս. Վ., Թառախյան Վ. Մ. — Նաֆթիլամիդները որպես անալիտիկական
ռեագենտներ: Ոսկու (III) ամպերաչսոփական որոշում α-և β-նաֆթիլամիդ-
ներիով 211

Օրգանական ֆիմիա

Մացոյան Ս. Գ., Գյուգույան Ջ. Ի., Սահակյան Ար. Ա., Հակոբյան Լ. Ա. — Վինիլ-
ացետիլենային և էթոպրոպենիլացետիլենային ալիֆոտիկների պրոպագադիա-
յին եթերների ներմուծելուլային արոմատացում 215

Մնջոյան Հ. Լ., Գևորգյան Գ. Ա. — Ամինակետոնների ածանցյալներ: IX. Մեթիլ-
էթիլկետոնի հետ Մաննիխի ռեակցիայի արգասիքների մասին 220

Վարդանյան Ս. Հ., Նորայան Ա. Ս., Ավետյան Լ. Հ., Մկրտչյան Հ. Պ. — 4-էթօք-
սիմեթիլ-4-ացետօքսիտետրահիդրոպիրանների և 4-էթօքսիմեթիլ-4-ացետ-
օքսիպիպերիդինների սինթեզ 227

Հակոբյան Պ. Ռ., Հովսեփյան Թ. Ռ., Հարոյան Հ. Ա. — Գուաճիպիլի ածանցյալներ
XV. 3-Քլոր-4-ալիլօքսիպիրենիլամիններ և -գուաճիպիլիններ 234

Դովլաթյան Վ. Վ., Ավետիսյան Ֆ. Վ. — Պետալդիների սինթեզ: սիմ-Հիդրազի-
նա-բիս-դիթիոկարբոնածթվի ազերի, սեղակալված դիթիոկարբոնա-
ծթվի և քլորացետոնիտրիլի փոխազդումը 240

Գրիգորյան Ռ. Գ., Անդրեսյան Գ. Հ., Երոյան Գ. Հ., Մուշեղյան Ա. Վ. — Ցե-
լյուլոզի պատվաստված համատեղ պոլիմերի սինթեզ վինիլացետատ-քլո-
րապենն բինար խառնուրդի օգտագործմամբ 246

Կարճ հաղորդումներ

Մխիթարյան Ռ. Ս., Զաքարյան Ռ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — Նիկելի սուլֆատի լու-
ծելիությունը ջրա-ամոնիակային լուծույթներում 20 և 40°C-ում 251

Վարդանյան Ս. Հ., Կուռոյան Ռ. Հ., Մինասյան Ս. Ա. — Հետերոցիկլիկ չլիցե-
դային թթուների ամինաէսթերներ 254

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Хачатрян М. С., Азатян В. В.</i> — Кинетика гетерогенной рекомбинации атомов водорода на окиси бора	177
<i>Шахназарян И. К., Дангян Т. М., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Кинетические исследования медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения	182
<i>Минасян В. Т., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение кинетики иницированного окислами азота окисления метана в реакторах, обработанных борной кислотой и бромистым калием	187
<i>Григорян Ф. А.</i> — Методика исследования кинетики элементарных реакций в струе методом ЭПР	194

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян Г. Г., Чтян Г. С., Паносян Г. С., Аджемян О. А., Андреасян Д. Р.</i> — Влияние концентрации сернистого газа на процесс восстановления селена из азотно-сернокислых растворов. I	202
<i>Канкянян А. Г., Гаспарян С. Е.</i> — Исследование природных сорбентов Армянской ССР. Изучение свойств диатомитов	207
<i>Вартанян С. В., Тараян В. М.</i> — Нафтиламины как аналитические реагенты. Амперометрическое определение золота (III) α - и β -нафтилнаминами	211

Органическая химия

<i>Мацюян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян Альб. А., Акопян Л. А.</i> — Внутримолекулярная ароматизация пропаргиловых эфиров винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых спиртов	215
<i>Мнджоян О. Л., Геворкян Г. А.</i> — Производные аминокетонов. IX. О продуктах реакции Маншха с метилэтилкетонем	220
<i>Вартанян С. А., Норавян А. С., Аветян Л. С., Мкртчян А. П.</i> — Синтез 4-этоксиметил-4-ацетокситетрагидропиранов и 4-этоксиметил-4-ацетокспиперидинов	227
<i>Акопян П. Р., Овсепян Т. Р., Ароян А. А.</i> — Производные гуанидина. XV. 3-Хлор-4-алкоксибензиламины и -гуанидины	234
<i>Довлатян В. В., Аветисян Ф. В.</i> — Синтез пестицидов. Взаимодействие солей сим-м-гидразино-бис-дитиокарбоновой кислоты и замещенных дитиокарбазиновых кислот с хлорацетонитрилом	240
<i>Григорян Р. Г., Андреасян Г. А., Ероян Г. О., Мушегян А. В.</i> — Синтез привитого сополимера целлюлозы с использованием бинарной смеси винилацетата и хлоропрена	246

Краткие сообщения

<i>Мхитарян Р. С., Закарян Р. А., Бабаян Г. Г.</i> — Растворимость сульфата никеля в водно-аммиачных растворах при 20 и 40°C	251
<i>Вартанян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А.</i> — Аминоэфиры гетероциклических глицидных кислот	254

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Khachatryan M. S., Azatian V. V.</i> — Kinetics of Heterogeneous Recombination of Hydrogen Atoms on Boric Oxide	177
<i>Shahnazarian I. K., Danghtan T. M., Sachian G. A., Nalbandian A. B.</i> — Kinetics of Slow Oxidation of Hydrogen between the Second and Third Inflammation Limits	182
<i>Minassian V. T., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Study of kinetics of methane Oxidation reaction Initiated by Nitrogen Oxide in Vessels Treated with Boric Acid and Potassium Bromide	187
<i>Grigorian F. H.</i> — The Application of ESR Method for the Study of the Kinetics of Elementary Reactions in Flow Systems	194

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Chtian G. S., Panossian G. S., Ajemian O. H., Andreassian J. R.</i> — The Influence of SO_2 Concentration on the Reduction of Selenium in Solutions of Mixtures of Nitric and Sulphuric Acids. I . . .	202
<i>Kankanian A. G., Gasparian S. Ye.</i> — Studies on the Adsorbents of Armenian SSR — The Adsorption Properties of Diatomites	207
<i>Vartanian S. V., Tarayan V. M.</i> — Naphthylamines as Analytic Reagents. Amperometric Determination of Au(III) by α - and β -Naphthylamines . .	211

Organic Chemistry

<i>Matsoyan S. G., Gezalian J. I., Sahakian Alb. A., Akopian L. A.</i> — Intramolecular Aromatization of Propargylic Ethers of Vinylacetylenic and Isopropenylacetylenic Alcohols	215
<i>Mnjoyan H. L., Gevorkian G. A.</i> — Derivatives of Aminoketones. IX. The Products of Manich Reaction with Methylene ketones	220
<i>Vartanian S. H., Noravlian A. S., Avetian L. H., Mkrtchian H. P.</i> — Synthesis of 4-ethoxymethyl-4-acetoxypiperidines and 4-ethoxymethyl-4-acetoxypiperidines	227
<i>Akopian P. R., Housepian T. R., Haroyan H. A.</i> — Guanidine Derivatives. XV. 3-Chloro-4-alkoxybenzylamines and -guanidines	234
<i>Dovlatian V. V., Avetissian F. V.</i> — Synthesis of Pesticides. Interreaction of <i>symm</i> -Hydrozino-bis-thiocarbonates and Substituted Dithiocarbazinic Acids with Chloroacetonitrile	240
<i>Grigorian R. G., Andreassian G. H., Eroyan G. H., Musheghian A. V.</i> — Synthesis of Graft Copolymers of Cellulose by the Use of Binary Mixtures of Vinyl Acetate and Chloropren	246

Short Communications

<i>Mkhitarian R. S., Zacharian R. A., Babayan H. G.</i> — Solubility of Nickel Sulphate in Ammonia Solutions at 20 and 40°C	251
<i>Vartanian S. H., Kuroyan R. H., Minassian S. A.</i> — Amino-Esters of Heterocyclic Glycidic Acids	254