

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան,
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեր-Պանիկյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Кр-
моян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.1.044+542.943+547.213

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ФОТОХИМИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОИДОВ

А. И. ПОРОЙКОВА и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН СССР
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 V 1972

Рассмотрены условия, при которых скорость вырожденно-разветвленной реакции увеличивается с увеличением отношения S/V , если разветвление цепей происходит гетерогенным путем.

Экспериментально наблюдалось увеличение скорости реакции при увеличении поверхности в реакции фотохимического окисления пропана в присутствии Br_2 , что можно считать доказательством гетерогенного разветвления цепей в этой системе.

При фотохимическом окислении пропана в присутствии Cl_2 наблюдается противоположный эффект.

Рис. 1, библиограф. ссылки 40.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии поверхности на кинетику и механизм ряда газофазных реакций. Хорошо известно, что в случае окисления углеводородов скорость реакции и положение пределов горячего и холоднотламенного воспламенения зависят от диаметра реакционного сосуда, покрытия стенок и могут в значительной мере измениться при введении набивки или добавлении инертного газа [1, 2]. Как правило, наблюдается уменьшение скорости реакции при увеличении отношения S/V [1—5] и уменьшение периода индукции при добавлении инертного газа. Эти закономерности указывают на гетерогенный обрыв цепей окисления [1, 6], который на ранней стадии реакции контролируется диффузией. Кроме того, во многих случаях активные промежуточные продукты (перекиси, альдегиды) также частично распадаются гетерогенным путем [2, 7—10]. Оба процесса оказывают ингибирующее влияние на реакцию в газовой фазе. Однако действие поверхности этим не исчерпывается. Согласно данным целого ряда исследований, возможны процессы гетерогенного зарождения [6, 11—18] и разветвления [19—24] цепей.

Влияние гетерогенного зарождения и разветвления цепей на общие кинетические закономерности цепной реакции было рассмотрено теоретически в [6, 19, 25, 26].

В случае окисления углеводородов большая часть работ, посвященных доказательству гетерогенного зарождения цепей, основывается на общих соображениях и некото-

рых косвенных данных эксперимента. Лишь недавно экспериментально была доказана возможность гетерогенного зарождения цепей в широком температурном интервале при низком давлении [15].

Значительно более сложен вопрос о гетерогенной природе реакции разветвления. Если при этом обрыв цепей также происходит на поверхности, то общие кинетические закономерности протекания цепной реакции могут оказаться [6] аналогичными закономерностям процесса с гетерогенным обрывом и гомогенным разветвлением цепей; иначе говоря, ингибирующее действие поверхности может полностью маскировать ее промотирующее действие.

При рассмотрении механизма гетерогенного разветвления необходимо учитывать две возможности: мгновенное разветвление, протекающее в один акт при ударе о стенку молекулы активного промежуточного продукта, и замедленное, связанное с адсорбцией молекулы активного промежуточного продукта и последующим выходом активных центров в объем. Последний процесс можно рассматривать, как процесс ускорения гетерогенного зарождения цепей в связи с изменением поверхности в ходе реакции [6].

Рассмотрим пример вырожденного гетерогенного разветвления цепей, протекающего в один акт. В случае окисления углеводов реакция сводится к задаче о двух центрах [29—30], ведущего цепь свободного радикала n_1 и активного промежуточного продукта n_2 . Если оба активных центра погибают гетерогенным путем, эта схема приводит к системе двух дифференциальных уравнений (расхождение исходных веществ не учитывается).

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D_1 \Delta n_1 \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \gamma n_1 + D_2 \Delta n_2 \quad (2)$$

с граничными условиями

$$r = 0 \quad \frac{dn_1}{dr} = \frac{dn_2}{dr} = 0$$

$$\begin{aligned} r = r_0 \quad -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial r} &= -\frac{\alpha \varepsilon_2 v_2}{4} n_2 + \frac{\varepsilon_1 v_1}{4} n_1 \\ -D_2 \frac{\partial n_2}{\partial r} &= \frac{\varepsilon_2 v_2}{4} n_2 \end{aligned}$$

Здесь D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии; ε_1 и ε_2 — вероятности гибели активных центров при ударе о стенки; α — отношение вероятностей разветвления и обрыва при ударе о стенку активного центра n_2 ; r_0 — координата стенки сосуда; v_1 — средняя тепловая скорость; γ — кинетический коэффициент реакции продолжения цепи (образования активного промежуточного продукта).

Поскольку нас в первую очередь интересует величина инкремента временного нарастания скорости, то можно не писать в уравнениях (1) и (2) член, учитывающий зарождение. Кроме того, при решении коэффициенты диффузии приняты равными по причинам, указанным в [31]. Для плоского сосуда (решение для цилиндрического и сферического случаев отличается численными коэффициентами [6]) систему (1) и (2) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial r^2} \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \gamma n_1 + D \frac{\partial^2 n_2}{\partial r^2} \quad (4)$$

Решением (3) и (4) является

$$n_1 = Ach\beta r e^{\gamma t},$$

$$n_2 = N(r) e^{\gamma t} = \left[Cch\beta r - \frac{\gamma A}{2\beta^2 D} \beta r sh\beta r \right] e^{\gamma t},$$

где $\beta = \sqrt{\gamma/D}$, A и C — константы, зависящие от параметров системы. Величину γ находим из характеристического уравнения

$$th^2 y + \frac{(\mu_1 + \mu_2) y^2 - \alpha p \mu_2}{y(y^2 + \alpha p \mu_2)} thy + \frac{\mu_1 \mu_2 - \alpha p \mu_2}{y^2 + \alpha p \mu_2} = 0 \quad (5)$$

Здесь

$$y = \beta r_0, \quad p = \frac{\gamma r_0^2}{2D}, \quad \mu_i = \frac{\varepsilon_i v r_0}{4D}.$$

В обычных условиях окисления углеводородов величина $D/r_0^2 \lesssim 0,1 \text{ сек}^{-1}$, а экспериментально измеренная величина инкремента нарастания $\varphi \approx 0,01 \text{ сек}^{-1}$. В связи с этим нас интересуют условия $y \ll 1$ [система достаточно близка к пределу, условием которого является уравнение $2\alpha p = \mu_1$ (6)].

Заменяя в уравнении (5) thy на $y - y^3/3$, получаем

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2 v}{4r_0} \cdot \frac{2\alpha p - \mu_1}{\mu_1 + \mu_2 + \alpha p \mu_2}.$$

Согласно обычным представлениям [28, 29], активный промежуточный продукт является сравнительно устойчивым веществом, $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$ и $\mu_2 \ll \mu_1$. Тогда

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2 v}{4r_0} \frac{2\alpha p - \mu_1}{\mu_1 + \alpha p \mu_2}.$$

При $\mu_2 \ll 1$ (кинетическая область гетерогенной гибели центра n_2)

$$\varphi = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \left(a\gamma - \frac{\varepsilon_1 v}{4r_0} \right). \quad (7)$$

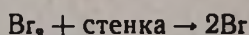
При $\mu_2 \gg 1$ (диффузионная область)

$$\tau = \frac{a\gamma}{\mu_1} - \frac{D}{r_0^2} = \frac{4a\gamma D}{\varepsilon_1 v r_0} - \frac{D}{r_0^2}. \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) следует, что в рассмотренных условиях инкремент нарастания φ увеличивается с увеличением диаметра сосуда и уменьшается с увеличением давления и степени пористости поверхности (что отвечает увеличению отношения S/V по сравнению с гладкой стенкой при сохранении условий диффузии). Иначе говоря, при гомогенном и гетерогенном разветвлении основные закономерности процесса окисления одинаковы, если активные центры n_1 и n_2 погибают на стенке [31]. Закономерности, явно подтверждающие гетерогенный механизм разветвления цепей (например, увеличение максимальной скорости реакции при увеличении отношения S/V), следует искать в системах, где гибель активных центров происходит в основном гомогенным путем (по квадратичному механизму или на примесях). Можно указать несколько работ, в которых, по-видимому, соблюдаются эти условия. Так, при окислении этилового спирта [32] и ацетальдегида [33—35] отмечается увеличение максимальной скорости реакции с ростом отношения S/V . В работе [24] по изучению низкотемпературного окисления метана в проточной системе в кварцевом реакционном сосуде также найдено увеличение максимальной скорости реакции с возрастанием отношения S/V .

При изучении фотохимического окисления пропана в присутствии Br_2 в статике Воеводский с сотр. [23] наблюдали длительное световое последствие и S -образную зависимость изменения давления по ходу реакции, на основании чего было сделано заключение о гетерогенном разветвлении цепей. Однако в связи с сильной невоспроизводимостью авторов [23] не удалось установить, к какому эффекту приводит увеличение отношения S/V .

С другой стороны, наблюдаемые явления светового последствия и самоускорения реакции могли быть объяснены иными причинами. В связи с сильным влиянием поверхности световое последствие могло быть объяснено, например, увеличением скорости термического зарождения цепей по реакции



на поверхности, обработанной фотохимической реакцией. Самоускорение процесса могло быть, в свою очередь, объяснено ускоряющим реакцией каталитическим действием бромистого водорода [36—38], который накапливается по ходу процесса.

В связи с важностью вопроса о возможности гетерогенного разветвления цепей мы поставили целью настоящей работы изучить влияние

изменения отношения S/V на скорость реакции фотохимического окисления пропана в присутствии галоидов [Br_2 и Cl_2].

Реакция изучалась в струевой и статической установках, при общем давлении 200—350 тор, температуре 220—320°, составе смеси $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:1$ и добавках галоида 0,5—5%. Описание установки и метода анализа приведены в [38—39].

При изучении реакции в статике [23] оказалось, что общее давление изменяется сложным образом по ходу реакции; поэтому в настоящей работе измерялась скорость накопления ацетона основного продукта окисления пропана в присутствии Br_2 . В отдельных опытах измерялась скорость накопления бромистого водорода.

Реакция изучалась в чистых кварцевых сосудах, тренированных фотохимической реакцией в струевых условиях. Длительная тренировка поверхности позволила получить хорошо воспроизводимые результаты. Накопление ацетона и бромистого водорода в статических опытах протекает с заметным самоускорением уже при 220°. Время достижения максимальной скорости реакции составляло в условиях опытов 5—15 сек. Чтобы изменение концентрации HBr по ходу реакции не влияло на кинетику образования ацетона, в ряде опытов в исходную смесь добавлялся в избытке бромистый водород.

Изменение отношения поверхности к объему обычно достигалось введением в реакционный сосуд небольшого количества набивки в виде шариков из кварцевого стекла диаметром $\sim 0,2$ см, которая занимала около 10% объема реакционного сосуда (увеличение отношения S/V в 2—3 раза), не изменяя при этом условий прохождения света. Ранее [38] было показано, что скорость реакции пропорциональна интенсивности света в степени $1/2$, что указывает на квадратичный обрыв цепей в объеме.

При изучении реакции в статике выяснилось, что основной причиной невоспроизводимости в условиях работы [23] было действие воздуха на поверхность реакционного сосуда при введении и удалении набивки. Опыты нами проводились следующим образом: в реакционный сосуд вводилась набивка, поверхность тренировалась реакцией в струе, затем в ряде опытов в статике проверялась воспроизводимость. После этого в условиях вакуума часть набивки удалялась в специальную колбу, измерялась кинетика реакции и, для проверки воспроизводимости, в реакционный сосуд снова вводилась сохранявшаяся в вакууме удаленная часть набивки.

На рисунке представлены кинетические кривые образования продуктов реакции, полученные при 310, 280 и 230° в разных условиях опытов. Ясно видно, что увеличение поверхности увеличивает скорость реакции. В связи с тем, что зарождение цепей происходит фотохимическим путем, наблюдаемые закономерности можно объяснить только гетерогенной реакцией вырожденного разветвления.

Труднее решить вопрос о природе элементарной реакции разветвления. При окислении чистого пропана вырожденное разветвление связано с реакцией окисления ацетальдегида [1]. Можно предположить, что в

присутствии Br_2 тот же элементарный акт протекает на стенке, обработанной реакцией при более низкой температуре. С другой стороны, возможно, что в присутствии брома вырожденное разветвление цепей связано с реакциями образующихся броморганических соединений.

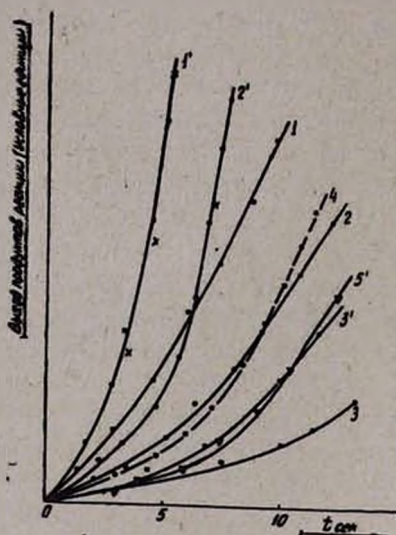


Рис. Кинетические кривые накопления продуктов реакции (ацетона и бромистого водорода) при разных температурах: 1', 2', 3' — кинетические кривые накопления ацетона в сосуде с набивкой (точки и косые крестики относятся к измерениям в разных опытах) при 310, 280 и 230°; 1, 2, 3 — тоже в сосуде без набивки; 4 — трансформированная кинетическая кривая накопления HBr в сосуде с набивкой при 280°; 5 — кинетическая кривая накопления ацетона при содержании 1,0% HBr в исходной смеси, 230°.

Специальными опытами было показано, что в реакционном сосуде, обработанном фотохимической реакцией, скорость начальной стадии окисления ацетальдегида и чистого пропана больше, чем в необработанных сосудах. Однако это явление можно объяснить не только влиянием гетерогенного разветвления, но и уменьшением гибели активных центров на обработанной поверхности. Принимая во внимание низкую температуру, при которой наблюдается разветвление, и характерное падение давления на начальной стадии реакции [23], более вероятным кажется механизм, связанный с образованием алкилперекисных соединений брома [40].

Совершенно другие закономерности наблюдаются в фотохимической реакции в присутствии хлора. При изучении реакции в струе [39] было показано, что при температуре ниже 280° механизм окисления пропана не изменяется в присутствии малых добавок Cl_2 ; его действие в основном связано с увеличением скорости иницирующей реакции. В этом случае, также, как при окислении чистого пропана [1], за реакцией удобно следить по изменению общего давления. В условиях опытов скорость реакции пропорциональна интенсивности света, что указывает на линейный обрыв цепей. При температуре выше 260° на кинетических кривых появляется участок самоускорения.

Влияние поверхности изучалось путем сравнения скорости реакции в сосудах разного диаметра (16, 28 и 45 мм) и в сосуде с набивкой (кварцевые шарики). Для получения воспроизводимых результатов чистые кварцевые реакционные сосуды предварительно тренировались в условиях фотохимической реакции в струе. При увеличении поверхности

всегда наблюдалось уменьшение скорости реакции, что указывает на гетерогенный механизм гибели активных центров и не позволяет, как мы видели, решить вопрос о гетерогенной или гомогенной природе реакции разветвления.

Авторы выражают благодарность А. С. Компанейцу за помощь в расчетах.

ՄԱԿԵՐՆՎՈՒՅԹԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԼՈԴԵՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ
ՊՐՈՊԱՆԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ի. ՊՈՐՈՅԿՈՎԱ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Գրականության մեջ կան ցուցումներ ածխաջրածինների դանդաղ օքսիդացման ընթացքում շղթաների հետերոգեն ճյուղավորման մասին: Հոդվածում քննարկվում են այն պայմանները, որոնք անհրաժեշտ են որպեսզի մակերևույթի մեծացման հետ դիտվի ունակցիայի արագության աճ: Ցույց է տրված, որ այդ պայմանները բավարարում են Br_2 ներկայությամբ պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման ընթացքում: Այս համակարգում $220-270^\circ$ մարդում առաջին անգամ է ստացվել շղթաների ճյուղավորման ապացույց: Ըյուղավորում պատի վրա չի դիտվում Cl_2 ներկայության դեպքում:

THE INFLUENCE OF SURFACES ON THE PHOTOCHEMICAL
OXIDATION OF PROPANE IN THE PRESENCE OF HALOGENS

A. I. POROIKOVA and A. B. NALBANDIAN

The possibility of heterogeneous chain branching in the slow oxidation of hydrocarbons has been repeatedly reported. In this work conditions necessary for observation of the reaction acceleration with increasing surface area are discussed. The conditions were found to be realized during the photochemical oxidation of propane in the presence of Br_2 . Experimental evidence of heterogeneous chain branching has been obtained for the first time with this system, over a temperature range of 220 to 270°C . No chain branching at the wall was observed in the presence of Cl_2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, London, Butterworths, 1962.
3. K. C. Salooja, Combustion and Flame, 8, 203 (1964).
4. R. G. W. Norrish, S. G. Foord, Proc. Roy. Soc., 157, 503 (1936).

5. W. N. Bratch, A. C. McEwan, C. F. H. Tipper, Trans. Faraday Soc., 50, 576 (1954).
6. В. В. Воеводский, Докт. дисс. ИХФ АН СССР, 1954, ч. I.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
8. T. Kunugi, M. Ikeda, T. Miyako, T. Matsura, International Oxydation Symp. California, 1967, v. 2, p. 155.
9. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Trans. Faraday Soc., 59, 1169, 1174 (1969).
10. G. H. Megurian, F. W. Rakowsky, Combustion and Flame, 11, 137 (1967).
11. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946).
12. М. В. Поляков, Усп. хим., 17, 351 (1948).
13. В. В. Воеводский, ДАН СССР, 90, 815. (1953).
14. А. М. Маркевич, ЖФХ, 22, 941 (1948).
15. Т. А. Гарибян, А. А. Мантян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 5 (1969).
16. K. C. Salooja, Combustion and Flame, 10, 45, (1966).
17. M. Prettre, Thirld Int. Sympos on Combust, Baltimora, USA, 1949, p. 397.
18. D. M. Newitt, L. S. Thorne, J. Chem. Soc., 1937, 1656, 1665, 1669.
19. Н. Н. Семенов, ЖФХ, 6, 288 (1935).
20. А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, Н. М. Чирков, Phys. Zetts. Sowjetunion, 1, 451 (1932).
21. П. Я. Садовников, Phys. Zetts. Sowjetunion, 4, 735 (1939).
22. К. Е. Круглякова, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1005.
23. В. В. Воеводский, Р. А. Калинин, ЖФХ, 30, 537, (1956).
24. B. Meriaux, M. C. Vandeveld, M. Lucquin, Bull. Soc. Chim. France, 3846 (1970).
25. В. Бурсиан, В. Сорокин, Zetts. phys. Chem., 12B, 247 (1931).
26. Ю. С. Саясов, Н. С. Ениколопов, ДАН СССР, 118, 130 (1957).
27. В. В. Воеводский, А. С. Компанец, Ж. теор. эксперим. физ., 25, 379 (1953).
28. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Госхимтехиздат, Л., 1934.
29. Н. С. Ениколопов, ЖФХ, 30, 769 (1956).
30. А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 12, 849, 1971.
31. А. С. Компанец, А. И. Поройкова, Кин. и кат., 11, 26 (1970).
32. C. F. Cullis, E. J. Newitt, Proc. Roy. Soc., 237, 536 (1956); 242, 516 (1957).
33. C. F. Cullis, D. J. Waddington, Trans. Faraday Soc., 53, 1317 (1957).
34. C. A. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Soc., 1949, 2208.
35. R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 55, 2753 (1933).
36. F. F. Rust, W. E. Vaughan et al., Ind. Eng. Chem., 41, 2595 (1949).
37. З. К. Майсус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 83, 717 (1952); 87, 241, 437, 807 (1952); 89, 1049 (1953).
38. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 89, 96 (1966).
39. А. И. Поройкова, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 6, 992 (1965).
40. E. R. Allen, C. F. H. Tipper, Proc. Roy. Soc., 258, 151 (1960).

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

В. П. ПЕТРОСЯН и Р. С. САРИНГЮЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1973

Приведены результаты вычисления удельной электропроводности (γ) неорганических стекол для широкой области температур. Аномальное изменение кривой зависимости $\lg \gamma$ от $1/T^\circ\text{K}$ в переходном состоянии стекол связывается с расширением спектра распределения ионов по временам их релаксации.

Рис. 4. лит. ссылок 6.

Изучение кинетических параметров вещества (электропроводности, вязкости, диффузии и др.) позволяет создать представление как о механизме соответствующих процессов, так и о структурных изменениях, происходящих в стекле при данных условиях.

Величина удельной электропроводности ионных диэлектриков

$$\lg \gamma = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где A и B — постоянные, а T — абсолютная температура, впервые была рассчитана Френкелем [1]. Распространяя основные физические предпосылки теории Френкеля на стекла, Мюллер [2] придал этим величинам определенный физический смысл. Постоянная B связывается с энергией диссоциации иона $\Delta\Phi$ и энергией E перемещения диссоциированного иона условием

$$B = \frac{\Delta\Phi + 2E}{4,6R}, \quad (2)$$

а величина A определяется соотношением

$$A = \lg [M] + P_T, \quad (3)$$

где $[M]$ — концентрация щелочных ионов в стекле, P_T — фактор подвижности иона. Его значение определяется изменением энтропии активации (ΔS) иона условием

$$P_T = P_\bullet - \frac{\Delta S}{4,6R}, \quad (4)$$

где

$$P_\bullet = 4,98 - \lg \frac{\lambda^2 \nu_0 e}{900RT} \quad (5)$$

Здесь λ — ширина потенциального барьера, ν_0 — частота собственных колебаний иона.

Теория электропроводности Мюллера оказалась удобной для анализа экспериментальных данных [3]. Согласно этой теории для стабильного состояния стекла величина

ΔS обращается в нуль и отличается от него при локальных изменениях структуры стекла.

В настоящей работе ставится задача определения величины электропроводности неорганических стекол при существовании в образце спектра распределения ионов по временам их релаксации. Образование такого спектра связано с появлением в стекле областей неоднородности его плотности.

К теории электропроводности ионных диэлектриков

В теории Френкеля учитываются ионные перебросы через одинаковые по величине потенциальные барьеры. Обозначив длительность пребывания иона в данном равновесном положении через τ (время релаксации иона), значение удельного объемного сопротивления можно представить в виде

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (6)$$

где

$$\rho_0 = \frac{6kT}{\pi r_0^2 q^2 v_0}. \quad (7)$$

Здесь π показывает объемную плотность ионов, q —их заряд, а время релаксации τ связано с энергией активации иона (G_0) условием

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{G_0}{kT}\right). \quad (8)$$

Величина τ определяется частотой собственных колебаний иона соотношением

$$\tau_0 = \frac{3}{v_0}. \quad (9)$$

С охлаждением образца усиливается межмолекулярное взаимодействие, возрастает его вязкость, усложняются условия, в которые попадают ионы. Это является причиной образования спектра распределения ионов по временам их релаксации. В образце существует наиболее вероятное время релаксации (τ_v) ионов, вокруг которого ионы распределяются с наибольшей плотностью. Функция распределения ионов $f(S)$ относительно параметра S , определяемого соотношением

$$S = \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (10)$$

для аморфного изотропного диэлектрика, должна представляться графически симметричной и быстропадающей кривой. Вид такой функции можно задать при помощи нормальной функции распределения ионов по логарифмам их времен релаксации [4]:

$$f(S) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 S^2), \quad (11)$$

где « b » — параметр, характеризующий ширину спектра. Его величина может изменяться от нуля (бесконечно широкий спектр) до бесконечности (распределение ионов с одним временем релаксации).

При существовании в стекле набора времен релаксации ионов величина удельного объемного сопротивления (ρ_v) будет определяться средним временем релаксации ионов, т. е.

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\langle \tau \rangle}{\tau_0}, \quad (12)$$

где

$$\langle \tau \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau f(S) dS = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \tau_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(S) \exp(-b^2 S^2) dS$$

или

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \exp\left(\frac{1}{4b^2}\right) \quad (13)$$

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\tau_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{1}{4b^2}\right) \quad (14)$$

и

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\tau_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{1}{4b^2}\right). \quad (15)$$

Приведенные соотношения позволяют получить новый вид зависимости $\lg \gamma$ от $1/T^\circ\text{K}$:

$$\lg \gamma = \lg \gamma_0 + \lg \frac{\tau_0}{\tau_0} - \frac{\lg e}{4b^2}. \quad (16)$$

Если для времени релаксации ионов использовать равенство (8), то можно получить соотношение

$$G_0 = kT (\ln \tau - \ln \tau_0) = kT \left(S + \ln \frac{\tau_0}{\tau_0} \right);$$

тогда

$$\langle G_0 \rangle = kT \ln \frac{\tau_0}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \tau_0 = \tau_0 \exp\left(\frac{\langle G_0 \rangle}{kT}\right).$$

При повышении температуры, когда спектр сужается вокруг τ_0 , величина энергии активации иона G_0 оказывается равной энергии активации иона расплавленного состояния стекла ($G_{0,p}$); поэтому в рассматриваемом случае можно принять, что $\langle G_0 \rangle = G_{0,p}$, а соотношение (16) видоизменить:

$$\lg \gamma = \lg \gamma_0 - \frac{G_{0,p} \lg e}{kT} - \frac{\lg e}{4b^2}. \quad (17)$$

Однородная структура вещества определяется существованием в образце свободного объема. Экспериментальное определение величины свободного объема стеклообразующих материалов показало, что в температурной области ниже температуры стеклования (T_c) образцов свободный объем возрастает линейно с температурой [5]. С дальнейшим нагреванием образца рост свободного объема происходит почти по экспоненциальному закону с коэффициентом объемного расширения, во много раз превосходящим эту величину для твердых стекол. Параметр « b^2 », определяющий ширину спектра, можно считать находящимся в прямой пропорциональной зависимости от свободного объема, а его зависимости от температуры образца придать аналитический вид при помощи эмпирической формулы

$$\frac{4}{\lg e} b^2 = \frac{kT}{(G_{0,c} - G_{0,p}) \lg e} \left[1 + \frac{T_0}{T} \exp \left(\alpha \lg \frac{T}{T_c} \right) \right], \quad (18)$$

где $G_{0,c}$ — энергия активации иона в твердых стеклах, T_c и α — постоянные, определяемые из опытных данных. При таком выборе функциональной зависимости для « b^2 » от абсолютной температуры образца величина $\lg \tau$ примет новую форму:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 - \frac{G_{0,p} \lg e}{kT} - \frac{(G_{0,c} - G_{0,p}) T}{T + T_0 \exp \left(\alpha \lg \frac{T}{T_c} \right)} \cdot \frac{\lg e}{kT}. \quad (19)$$

Эту формулу можно привести к виду, применяемому для системы с одним временем релаксации ионов:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 - \frac{\Delta_0 G}{k} \cdot \frac{\lg e}{T}, \quad (20)$$

если энергию активации иона $\Delta_0 G$ задать равенством

$$\Delta_0 G = G_{0,p} + \frac{(G_{0,c} - G_{0,p}) T}{T + T_0 \exp \left(\alpha \lg \frac{T}{T_c} \right)}. \quad (21)$$

В этом случае графическое изображение кривой зависимости $\lg \tau$ от $1/T^\circ K$ будет представлять собой кривую, плавно переходящую от одной прямой, определяющей эту зависимость для жидкого состояния, к другой прямой, соответствующей твердому состоянию стекла.

Учитывая, что энтропия активации иона $\Delta_0 S$ связана с величиной $\Delta_0 G$, представляющей собой термодинамический потенциал Гиббса, условием

$$\Delta_0 S = - \left(\frac{\partial \Delta_0 G}{\partial T} \right),$$

найдем

$$\Delta_0 S = (G_{0,c} - G_{0,p}) \frac{(0,434\pi - 1) T_0 \exp \left(\pi \lg \frac{T}{T_c} \right)}{\left[T + T_0 \exp \left(\pi \lg \frac{T}{T_c} \right) \right]^2}. \quad (22)$$

Из полученных формул видно, что с изменением температуры образца в широких пределах величина $\Delta_0 G$ возрастает от $G_{0,p}$ до $G_{0,c}$, а величина энтропии активации ионов $\Delta_0 S$ при этом в крайних точках обращается в нуль, достигая при некоторой температуре T максимума.

Отметим, что температурный коэффициент логарифма удельной электропроводности стекол показывает энтальпию активации. Действительно, из соотношения (20) имеем:

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \frac{1}{T}} = -k \left(\Delta_0 G + \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta_0 G}{\partial \frac{1}{T}} \right) = -\frac{1}{k} (\Delta_0 G + T \Delta_0 S) = -\frac{1}{k} \Delta_0 H, \quad (23)$$

т. к.

$$\Delta_0 H = \Delta_0 G + T \Delta_0 S \quad (24)$$

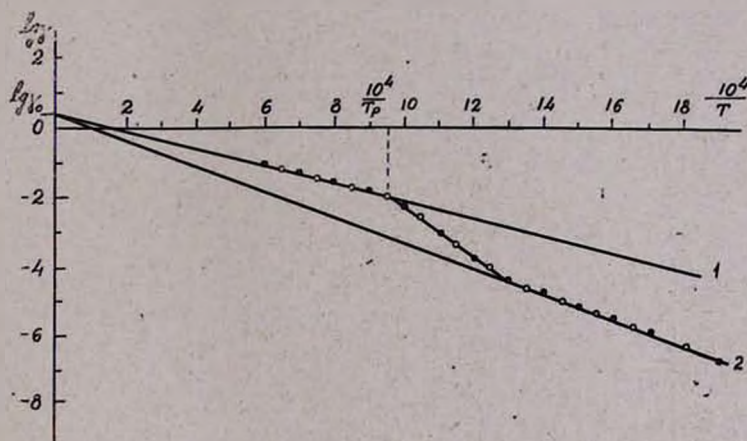


Рис. 1. Кривая зависимости $\lg \gamma$ от $1/T^\circ K$ для стекла состава 18% K_2O и 82% SiO_2 . ● — экспериментальные данные, ○ — расчетные.

Для сопоставления приведенных соотношений с опытными данными рассмотрим кривую зависимости $\lg \gamma$ от $1/T^\circ K$ для простых щелочно-силикатных стекол. На рис. 1 приводится кривая зависимости $\lg \gamma$ от $1/T^\circ K$ для стекла состава 18% K_2O и 82% SiO_2 , заимствованная из работы [6]. Сплошными точками указаны опытные данные, а кружочками — расчетные, вычисленные нами для некоторых температур образца по формуле (20). Как видим между обоими видами данных существует определенное соответствие.

Из приведенных соотношений можно показать, что параметры T_0 и π легко определить при построении графика функции Z , определяемой условием

$$Z = \lg \left[\frac{10^4 (\lg \alpha_c - \lg \alpha_p)}{\lg \gamma_p - \lg \gamma} - T \right] = \lg T_0 + 0,434 \alpha \lg \frac{T}{T_c}, \quad (25)$$

где α_p и α_c показывают углы, образуемые прямыми 1 и 2 рис. 1 по отношению к оси абсцисс, $\lg \gamma_p$ — значение $\lg \gamma$, соответствующее прямой 1, экстраполированной в область низких температур. Для температурного интервала переходного состояния стекла, когда $T_c < T < T_p$, где T_p — температура перехода стекла в расплавленное состояние, величина Z должна находиться в линейной зависимости от $\lg T/T_c$. Для данного состава стекла эта прямая показана на рис. 2, по которой рассчитываются параметры T_0 и α . Эти величины для указанного стекла оказались равными 10° и 53, соответственно.

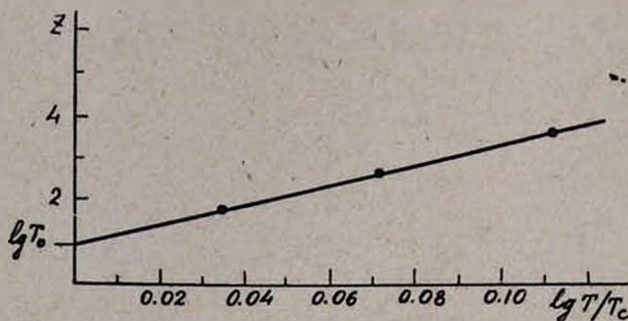


Рис. 2. Кривая зависимости функции Z от $\lg \frac{T}{T_c}$ для данного стекла.

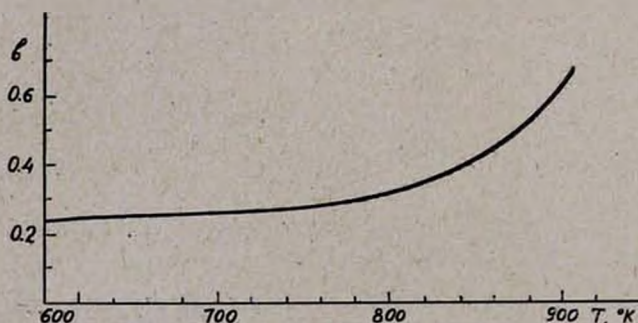


Рис. 3. Кривая зависимости параметра «b» от температуры образца.

Рассчитанные значения величин T_0 и α позволили построить кривую зависимости параметра «b», характеризующую ширину спектра, от температуры, показанную на рис. 3. Ход этой кривой соответствует выбранной нами эмпирической формуле. Ниже T_c (770°K) кривая переходит в прямую, а выше T_c скорость увеличения параметра «b», в зависимости от температуры, резко возрастает.

На рис. 4 показаны кривые зависимости энергии активации иона $\Delta_0 G$ (кр. 1) и энтропии активации (кр. 2) от температуры образца. Характер приведенных кривых, полученный нами в предположении существования в стекле спектра распределения иона по временам релаксации, соответствует условиям теории электропроводности стекол Мюллера.

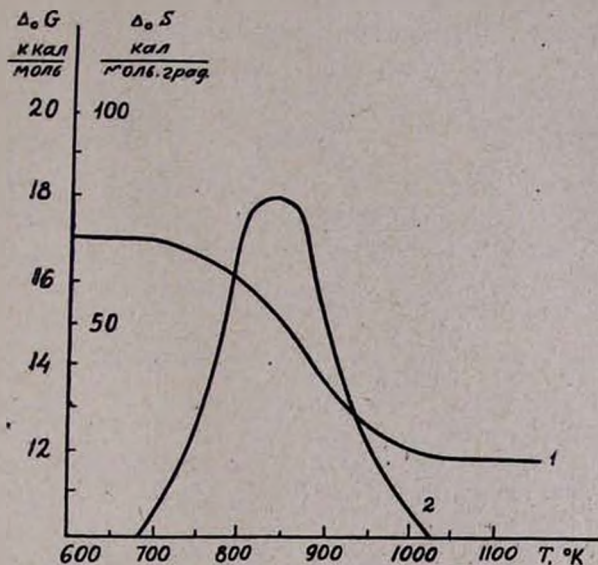


Рис. 4. Кривые зависимости; 1—энергия активации $\Delta_0 G$; 2—энтропии активации от температуры образца.

Таким образом, приведенный расчет электропроводности неорганических стекол связывает энтропию активации ионных перебросов с параметрами, характеризующими ширину спектра распределения ионов по временам их релаксации.

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Լ. Ռ. Ս. ՍԱՐԻՆՅԱՆՈՒՅԱՆ

Ներկայացված են անօրգանական ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախվածության հաշվարկի արդյունքները, ելնելով իոնների բաշխման սպեկտրից ըստ ռելակսացիայի ժամանակի: Ապակիների էլեկտրահաղորդականության հաշվարկը կատարված է սպեկտրի լայնությունը բնորոշող պարամետրի համար էմպիրիկական բանաձևի ընտրությամբ:

Սպեկտրի փոփոխությունները կապվում են ապակու խտության անհամասեռությունների հետ:

Զերմաստիճանի բարձրացումը, որը ուղեկցվում է ապակու ազատ ծավալի աճով, հանգեցնում է սպեկտրի ինդեքսանը:

Հաշվարկների արդյունքները համապատասխանում են անօրգանական ապակիների էլեկտրահաղորդականության տեսության մասին Մյուլլերի պատկերացումներին:

ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY OF INORGANIC GLASSES

V. P. PETROSSIAN and R. S. SARINGOULIAN

The temperature dependence of conductivity of inorganic glasses containing traces of foreign ions has been examined. Calculations made by adjusting the parameters of an empirical formula have found to agree with Muller's views of conductivity of inorganic glasses.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333, (1960); ЖТФ, 25, 276, (1955).
3. К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 471, 557, (1966).
4. К. В. Wagner, Ann. Physik, 4, 817 (1913).
5. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ИЛ. М., 1963.
6. К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.161+546.35+546.36+546.654

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ,
 СОДЕРЖАЩЕЙ СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ РУБИДИЯ,
 ЦЕЗИЯ И ЛАНТАНА

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ РЯДА ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ РАЗРЕЗОВ
 ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Rb_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 — Cs_3AlF_6 .

Г. Г. БАБАЯН, Р. Т. МКРТЧЯН и К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1973

Построены диаграммы плавкости семи политермических разрезов тройной системы Rb_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 — Cs_3AlF_6 : пяти—с постоянными мольными отношениями рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1; 7:3; 1:1; 2:8; 1:9 и двух изоконцентратов с 40 и 60 мол. % Cs_3LaF_6 .

Рис. 4, библиограф. ссылки 3.

С целью изучения тройной системы Rb_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 — Cs_3AlF_6 и построения диаграммы плавкости был исследован ряд ее политермических разрезов. Бинарные системы нами изучены ранее [1—3]. Тройные сплавы исследовались методом термического и микроструктурного анализов. Составы тройных сплавов были взяты на пяти разрезах, исходящих их угла цезиевого гексафторлантаната с постоянным мольным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1; 7:3; 1:1; 2:8; 1:9 и на двух изоконцентратах, содержащих 40 и 60 мол. % Cs_3LaF_6 . На основании полученных данных построены диаграммы плавкости указанных разрезов. Температура измерялась с точностью $\pm 1^\circ C$.

Разрез с постоянным мольным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1 (рис. 1). Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичных кристаллизаций гексафторлантаната цезия, высокотемпературной модификации соединения α - $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$, его низкотемпературной модификации β - $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при 712° в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации твердого раствора π и β - $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$; вторая и третья, третья и четвертая—при 730° в точках на линии полиморфного превращения $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$; четвертая и пятая—при 708° в точке на линии совместной кристаллизации β - $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$ и α -твердого раствора.

Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 7:3. Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичного выделения следующих фаз: твердого раствора π , β - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора. Первая и вторая кривые пересекаются при 710° , вторая и третья, третья и четвертая—при 730° , а четвертая и пятая—при 727° .

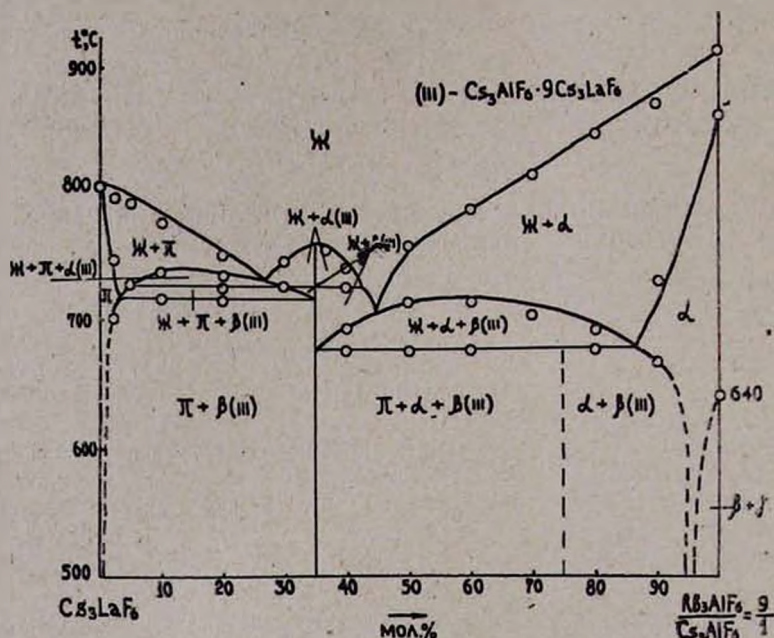


Рис. 1. Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1.

Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1 (рис. 2). Линия ликвидуса состоит из трех кривых первичной кристаллизации фаз: твердого раствора π , α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора. Первые две кривые пересекаются при 736° в точке, лежащей на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации твердого раствора π и α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; вторая и третья—при 732° в точке, находящейся на линии совместной кристаллизации α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора.

Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 2:8. Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичной кристаллизации твердого раствора π , α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора. Первая и вторая кривые пересекаются при 741° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации твердого раствора π и α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; вторая и третья кривые—при 745° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации α - $\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; третья и четвертая—при 741° в точке, на линии моновариант-

ного равновесия совместной кристаллизации $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора.

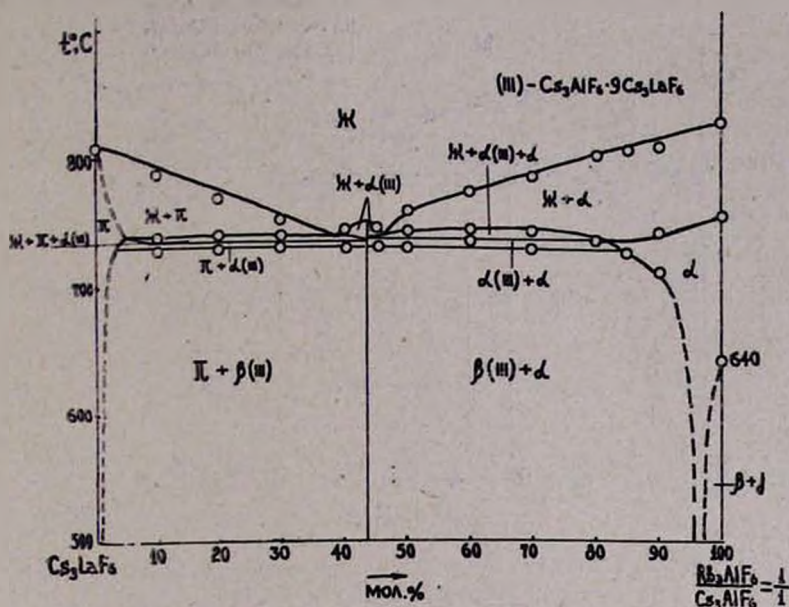


Рис. 2. Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1.

Разрез с постоянным молярным отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:9 (рис. 3). Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации: твердого раствора π , $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора. Первая и вторая кривые пересекаются при 748° в точке, на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации твердого раствора π и $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; вторая и третья—при 748° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; третья и четвертая—при 746° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; четвертая и пятая—при 750° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора.

Изоконцентрация с 60 мол. % Cs_3LaF_6 (рис. 4). Линия ликвидуса диаграммы плавкости состоит из шести кривых первичной кристаллизации следующих фаз: твердых растворов α и π , низкотемпературной и высокотемпературной модификаций соединения $\beta\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$. Первая и вторая кривые пересекаются при 714° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации твердых растворов α и π , вторая и третья—при 710° в точке на линии эвтектической кристаллизации твердого раствора π и $\beta\text{-Cs}_3\text{AlF}_6$.

есия совместной кристаллизации $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$.

Изоконцентрата с 40 мол. % Cs_3LaF_6 . Линия ликвидуса этой изоконцентраты состоит из пяти кривых первичной кристаллизации фаз: твердого раствора α , высокотемпературной модификации соединения $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$, соединений $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$. Первая и вторая кривые пересекаются при 735° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации твердого раствора α и соединения $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; вторая и третья—при 742° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации соединений $\alpha\text{-Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 9\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; третья и четвертая—при 745° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации соединений $2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$; четвертая и пятая—при 748° в точке на линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации соединения $9\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 11\text{Cs}_3\text{LaF}_6$ и α -твердого раствора.

Построенные диаграммы плавкости политермических разрезов позволяют определить положение поверхности ликвидуса тройной системы и границы областей кристаллизации в ней.

ՌՈՒՐԻՅԻՈՒՄԻ, ՑԵՋԻՈՒՄԻ ԵՎ ԼԱՆՏԱՆԻ ԲԱՐԴ ֆՏՈՐԻԴՆԵՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

IV. $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ եռակի ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻ ՇԱՐՔ
ՊՈՒՈՅԵՐՄԻԿ ԿՏՐՎԱԾՔՆԵՐԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԵՐԸ

Հ. Դ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՋՅԱՆ և Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական հետազոտությունների հիման վրա կատարված են $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ եռակի համակարգի յոթ կտրվածքների հալման դիագրամները, որոնցից հինգում ութի-դիոմի և ցեզիոմի հեքսաֆտորալյութինատների մոլային հարաբերությունները եղել են 9:1, 7:3, 1:1, 2:8, 1:9, իսկ մյուս երկուսում՝ 40 և 60 մոլ. % Cs_3LaF_6 հաստատուն պարոնակություն,

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF SYSTEMS CONTAINING COMPLEXES OF FLUORIDES OF RUBIDIUM, CESIUM AND LANTHANUM

IV. MELTING DIAGRAMS OF SOME POLYTHERMAL SECTIONS OF TERTIARY SYSTEM: $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{LaF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$

H. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN and K. A. TER-ARAKELIAN

Melting diagrams of seven polythermal sections have been studied. The molar ratios of aluminium hexafluorates of rubidium and cesium

have been kept constant in five of them, while in the other time the concentrations of Cs_2LaF_6 have not been subjected to changes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).
2. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Арм. хим. ж., 26, 114 (1973).
3. Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 130 (1973).

УДК 543.544.4+546.77+546.881+546.78+54—145.11+661.73

ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БУМАГЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 III 1973

Методом хроматографии на бумаге исследовано разделение ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) с применением растворов щавелевой, винной и лимонной кислот, а также их калиевых солей в присутствии растворов как соляной кислоты, так и щелочи. Показано, что для разделения исследуемых ионов в качестве подвижной фазы можно применять 0,0001—0,001M раствор лимоннокислого калия.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

Процесс комплексообразования ионов металлов в лигандсодержащих растворах и особенно различия в устойчивости образующихся комплексных соединений играют важную роль при разделении близких по свойствам неорганических ионов. Представляет большой интерес разработка способов разделения молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот в виде комплексных соединений.

Изучению вопросов разделения молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) хроматографией на бумаге посвящен ряд работ [1—5], в которых, в основном, в качестве подвижной фазы применены растворы, содержащие растворители—спирты, хлороформы и др.

Целью данной работы является систематическое исследование поведения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах органических кислот—щавелевой, винной и лимонной и их солей методом бумажной хроматографии.

Экспериментальная часть

Исследование бумажно-хроматографического поведения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах органических кислот проводилось методом нисходящей хроматографии. Были опробованы бумаги для хроматографии следующих марок: ленинградская «С», бумага из ГДР производства Papierfabric Niderschlas, ватман № 41 и 54. По компактности зон ионов наилучшей оказалась бумага ленинградская «С», которую и употребляли для дальнейших исследований. В ка-

честве подвижной фазы применяли растворы щавелевой, винной и лимонной кислот и их солей различной кислотности и концентрации.

На стартовую линию на расстоянии 2 см друг от друга градуированным шприцем наносили растворы MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} ионов. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл и содержал 4 мкг молибдена, ванадия и вольфрама. Для локализации места анализируемых ионов после хроматографии и сушки бумаги при комнатной температуре хроматографическую бумагу опрыскивали 1% раствором хлорида олова (II) в 3M HCl, а затем 50% раствором роданида калия. Такой проявитель обеспечивает одновременное окрашивание зон ионов: молибден—в оранжево-красный, ванадий—в зеленый, а вольфрам—в желто-зеленый цвета.

Исследовалось влияние природы и концентрации растворов упомянутых органических кислот, а для сравнения также соляной кислоты на возможность разделения смеси ионов молибдена, ванадия и вольфрама.

Обсуждение результатов

Зависимость R_f ионов от концентрации растворов вышеуказанных кислот, не содержащих высаливателей, при развитии хроматограмм на бумаге, представлена в табл. 1.

Полученные данные показывают, что в растворах щавелевой кислоты в широком интервале концентрации ионы ванадия и вольфрама на бумаге хорошо перемещаются, их R_f больше 0,90. У молибдена и вольфрама при концентрации ниже 0,001M и с уменьшением ее уменьшается R_f , что говорит о хорошей сорбции исследуемых ионов на бумаге в указанных растворах. Эта же закономерность, в основном, сохраняется при применении в качестве подвижной фазы растворов винной и лимонной кислот.

Иная подвижность ионов молибдена и вольфрама в растворах соляной кислоты по сравнению с их подвижностью в органических кислотах: с уменьшением концентрации раствора соляной кислоты R_f ионов молибдена (VI) уменьшается. Для вольфрама снижение начинается при концентрации ниже 0,05 M кислоты. Изменение концентрации раствора соляной кислоты практически не снижает высокую подвижность ионов ванадия.

В следующих сериях опытов в качестве подвижной фазы были применены растворы калийных солей винной, лимонной и щавелевой кислот различной концентрации. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что величины R_f для ионов вольфрама и ванадия в широком интервале концентрации трех высаливателей-электролитов остаются высокими. Снижение концентрации указанных солей значительно влияет лишь на подвижность ионов молибдена—снижая их.

В табл. 3 приведены данные зависимости величины R_f ионов 0,01M растворов калиевых солей щавелевой, винной и лимонной кислот в присутствии растворов соляной кислоты различной концентрации. Эти данные показывают, что высокая концентрация ($>1,0M$) водородных ионов

несколько снижает значения R_f ионов, что объясняется мешающим влиянием ионов кислоты и образованием хлоридных комплексных анионов. При концентрациях соляной кислоты ниже 1,0М они имеют высокую подвижность. R_f для ионов молибдена при относительно высокой концентрации раствора соляной кислоты более занижены. Последнее, по-видимому, указывает на сравнительно высокую прочность образуемых хлоридных комплексных анионов молибдена, по сравнению с соответствующими соединениями ванадия и вольфрама. Различия в величинах R_f ионов дают возможность отделить молибден от вольфрама и ванадия.

Таблица 1
Зависимость R_f для ионов молибдена (VI), ванадия (V)
и вольфрама (VI) от концентрации кислот

Кислота		R_f ионов		
название	концентрация, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
Щавелевая	0,25	0,99	0,99	0,99
	0,10	0,94	0,94	0,96
	0,05	0,92	0,96	0,97
	0,01	0,89	0,99	0,90
	0,001	0,59	0,96	0,93
	0,0001	0,21	0,99	0,20
Винная	0,25	0,99	0,99	0,99
	0,10	0,94	0,94	0,96
	0,05	0,92	0,96	0,97
	0,01	0,81	0,96	0,96
	0,001	0,44	0,94	0,92
	0,0001	0,17	0,90	0,90
Лимонная	0,25	0,80	0,84	0,96
	0,10	0,99	0,86	0,97
	0,05	0,99	0,96	0,97
	0,01	0,94	0,96	0,99
	0,001	0,96	0,96	0,98
	0,0001	0,26	0,85	0,95
Соляная	4,00	0,53	0,89	0,98
	2,00	0,57	0,93	0,95
	1,00	0,64	0,93	0,99
	0,25	0,62	0,96	0,95
	0,10	0,49	0,90	0,94
	0,05	0,30	0,88	0,96
	0,01	0,20	0,87	0,05
	0,001	0,14	0,96	0,06
	0,0001	0,07	0,85	0,05

Данные табл. 4 показывают, что при применении 0,01М растворов калиевых солей винной, лимонной и щавелевой кислот в растворах, содержащих гидроокись калия различной концентрации, ионы хорошо перемещаются на бумаге. При всех концентрациях щелочи R_f ионов имеют близкие значения, что затрудняет их разделение.

Таблица 2

Зависимость R_f для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации солей органических кислот

Соли		R_f ионов		
название	концентрация, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
Калий шавелевокислый	0,25	0,84	0,99	0,99
	0,10	0,76	0,95	0,92
	0,05	0,74	0,94	0,95
	0,01	0,73	0,94	0,97
	0,001	0,73	0,85	0,98
	0,0001	0,31	0,96	0,99
Калий виннокислый	0,25	0,59	0,66	0,99
	0,10	0,84	0,98	0,96
	0,05	0,77	0,87	0,92
	0,01	0,54	0,87	0,92
	0,001	0,44	0,89	0,96
	0,0001	0,23	0,85	0,99
Калий лимоннокислый	0,25	0,91	0,98	0,93
	0,10	0,88	0,99	0,94
	0,05	0,97	0,99	0,95
	0,01	0,95	0,95	0,97
	0,001	0,76	0,88	0,94
	0,0001	0,24	0,71	0,97

Таблица 3

Зависимость R_f для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации подвижной фазы

Подвижная фаза			R_f ионов		
название	соли		Mo (VI)	V (V)	W (VI)
	концентрация, моль/л	концентрация HCl, моль/л			
Калий шавелевокислый	0,01	4,0	0,63	0,87	0,66
		2,0	0,69	0,82	0,95
		1,0	0,75	0,89	0,83
		0,25	0,79	0,93	0,86
		0,10	0,82	0,91	0,87
		0,01	0,78	0,94	0,97
		0,001	0,78	0,86	0,90
		0,0	0,73	0,94	0,97
Калий виннокислый	0,01	4,0	0,66	0,89	0,70
		2,0	0,66	0,92	0,73
		1,0	0,73	0,95	0,82
		0,25	0,78	0,97	0,86
		0,10	0,81	0,95	0,90
		0,01	0,99	0,94	0,97
		0,001	0,97	0,94	0,96
		0,0	0,54	0,87	0,92
Калий лимоннокислый	0,01	4,0	0,66	0,87	0,89
		2,0	0,66	0,92	0,92
		1,0	0,73	0,93	0,85
		0,25	0,85	0,98	0,94
		0,10	0,81	0,95	0,97
		0,01	0,96	0,99	0,99
		0,001	0,97	0,98	0,97
		0,0	0,95	0,95	0,97

Таким образом, для разделения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) методом хроматографии на бумаге наилучшей из опробованных подвижных фаз является 0,0001—0,001 М раствор лимоннокислого калия.

Таблица 4
Зависимость R_f для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации подвижной фазы

Подвижная фаза			R_f и о н о в		
с о л и	концентрация, моль/л	концентрация КОН, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
Калий шавелевокислый	0,01	1,0	0,95	0,82	0,90
		0,1	0,90	0,89	0,89
		0,01	0,86	0,90	0,70
		0,0001	0,82	0,90	0,89
Калий винноокислый	0,01	1,0	0,96	0,98	0,99
		0,1	0,96	0,94	0,96
		0,01	0,89	0,99	0,98
		0,0001	0,98	0,95	0,99
Калий лимоннокислый	0,01	1,0	0,89	0,99	0,99
		0,1	0,94	0,99	0,96
		0,01	0,89	0,99	0,99
		0,0001	0,96	0,97	0,99

ՀԱՉՎԱԳՑՈՒՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՑԻԱ ԹՂԹԻ ՎՐԱ

ՄՈՒՐԳԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) և ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) բաժանումը եվ նոթանալանսոմը օրգանական թթուների եվ նրանց աղերի լուծույթներում

Ձ. Ձ. ՏՆՐՄԵՆՋՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Քրոմատագրաֆիական եղանակով թղթի վրա հետազոտված է մոլիբդեն (VI), վանադիում (V) և վոլֆրամ (VI) իոնների բաժանումը թրթնջկաթթու, զինեթթու, կիտրոնաթթու, ինչպես նաև նրանց աղերը պարունակող լուծույթներում, աղաթթվի և ալկալու լուծույթների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ նշված իոնների բաժանման համար որպես շարժուն ֆազ կարելի է կիրառել 0,0001—0,001 М կիտրոնաթթվի կալիումական աղի լուծույթ:

THE SEPARATION AND IDENTIFICATION OF MOLYBDENUM VANADIUM AND TUNGSTEN IN SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS AND THEIR SALTS

Z. Z. TERMENJIAN and D. S. GAYBAKIAN

The chromatographic behaviour of molybdenum (VI), vanadium (V) and tungsten (VI) in solutions containing organic acids and their salts has been studied by paper chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Nascutlu Studii Si Cercetari chim. Acad. RPR, 13, 1025 (1965).
2. T. Nascutlu Rev. roumaine chim., 12, 839 (1967).
3. A. Witwit, R. Magee, C. Wilson, "Talanta", 9, June, 495 (1962).
4. R. Bhatnagar, K. Sharmak, Indian J. Appl. Chem., 29, 133 (1966).
5. Ху-Чжу-Дэ, Це Сю-Цзень, Huaxue tongbao № 5, 312 (1963). [РЖХим, 22Г46 (1964)].

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+661.717.3

СИНТЕЗ ДИ-(2-ХЛОРАЛКИЛ)АМИНОВ

М. Г. АВЕТЯН, О. С. ЦАТИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

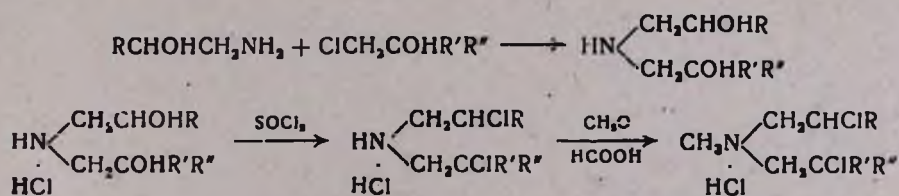
Поступило 26 III 1973

Взаимодействием гидрохлоридов ди(2-оксиалкил)аминов с хлористым тиониллом в среде петролейного эфира синтезированы гидрохлориды ди(2-хлоралкил)аминов. Исходные ди(2-оксиалкил)амины получены алкилированием моноэтаноламина и пропаноламина с соответствующими α -хлороспиртами. Некоторые полученные ди(2-хлоралкил)-амины превращены в N-метилпроизводные по реакции Лейкарта.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

Наряду с большим числом известных в настоящее время веществ с цитотоксической ди(2-хлорэтил)аминовой группой соединения, содержащие ди(2-хлоралкил)аминогруппу, оставались до сих пор малоизученными.

С целью расширения круга потенциальных противоопухолевых соединений типа «азотистых ипритов» в настоящей работе предпринят синтез ряда ди(2-хлоралкил)аминов, осуществленный по схеме:



$R=H, CH_3$, $R'=H, CH_3, C_2H_5$; $R''=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, *трет*- C_4H_9 .

Исходные α -хлороспирты получены взаимодействием алкилмагнийгалогенида с эпихлоргидрином или с хлоруксусным эфиром по описанной методике [1—3].

Алкилирование моноэтаноламина или 2-оксипропиламина с помощью указанных α -хлороспиртов проводили при комнатной температуре при соотношении компонентов 5:1.

Синтез гидрохлоридов ди(2-хлоралкил)аминов осуществлен взаимодействием соответствующих гидрохлоридов ди(2-оксиалкил)аминов с хлористым тиониллом в среде петролейного эфира. При проведении реак-

ции замещения гидроксила аминокспирта на хлор с помощью хлористого тионила в хлороформе или бензоле [4] значительная часть продукта осмоляется.

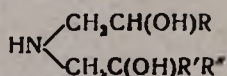
При алкилировании гидрохлоридов некоторых ди(2-хлоралкил)аминов по реакции Лейкарта [5] с применением формальдегида и муравьиной кислоты получены их N-метильные производные.

Выходы и некоторые физико-химические свойства, а также данные анализа синтезированных ди(2-оксисалкил)аминов, гидрохлоридов ди(2-хлоралкил)аминов и оксалатов N-метил-ди(2-хлоралкил)аминов приведены в табл. 1, 2 и 3, соответственно. О результатах фармакологического изучения будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Ди(2-оксисалкил)амины. К 0,5 моля этаноламина или 2-оксипропил-амина прибавляют 0,1 моля соответствующего α -хлороспирта и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 час., затем нейтрализуют раствором 4 г едкого натра в 50 мл метилового спирта. Осадок фильтруют и после отгонки из фильтрата метилового спирта и избытка аминокспирта продукт перегоняют в вакууме (табл. 1).

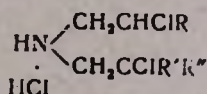
Таблица 1



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ, % N	
								найденно	вычислено
H	CH ₃	CH ₃	60,15	95/1	1,4650	1,0198	C ₆ H ₁₃ NO ₂	10,59	10,51
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65,34	116/1	—	—	C ₈ H ₁₉ NO ₂	8,80	8,69
CH ₃	H	H	66,00	225—230/680	1,4600	1,0397	C ₅ H ₁₃ NO ₂	12,64	12,60
C ₂ H ₅	H	H	58,15	108/1	1,4691	1,0231	C ₆ H ₁₅ NO ₂	10,60	10,51
C ₃ H ₇	H	H	51,62	125/2	1,4670	1,0115	C ₇ H ₁₇ NO ₂	9,70	9,51
C ₄ H ₉	H	H	59,25	129—130/1	1,4658	0,9980	C ₈ H ₁₉ NO ₂	8,53	8,69
трет-С ₄ H ₉	H	H	60,25	130/2	1,4640	0,9912	C ₉ H ₂₁ NO ₂	8,63	8,69
C ₆ H ₅	H	H	36,80	165—170/1	—	—	C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	7,87	7,73
CH ₃	CH ₃	H	64,37	245—250/680	—	—	C ₆ H ₁₃ NO ₂	10,69	10,51
C ₂ H ₅	CH ₃	H	60,25	120/1	1,4532	0,9730	C ₇ H ₁₇ NO ₂	9,65	9,51
C ₃ H ₇	CH ₃	H	52,35	116/1	1,4670	0,9809	C ₈ H ₁₉ NO ₂	8,55	8,69
C ₄ H ₉	CH ₃	H	73,31	137/1	—	—	C ₉ H ₂₁ NO ₂	8,02	7,99
трет-С ₄ H ₉	CH ₃	H	68,58	120/1	1,4630	0,9664	C ₉ H ₂₁ NO ₂	8,10	7,99
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	60,20	145/2	—	—	C ₈ H ₁₉ NO ₂	8,13	7,99

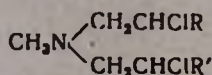
Гидрохлориды ди(2-хлоралкил)аминов. 0,5 моля соответствующего ди(2-оксialкил)амина при охлаждении нейтрализуют разбавленной соляной кислотой (1:1). После отгонки воды в вакууме к сырому гидрохлориду ди(2-оксialкил)амина добавляют 100 мл петролейного эфира. Из капельной воронки при перемешивании в течение 2 час. добавляют 233,8 г (1,4 моля) хлористого тионила, растворенного в 200 мл петролейного эфира. Реакционную смесь нагревают при 45—50° в течение 3—4 час. Избыток хлористого тионила и растворитель отгоняют в вакууме. Кристаллический продукт промывают петролейным эфиром, отфильтровывают (табл. 2) и перекристаллизовывают из ацетона.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
						найдено		вычислено	
						N	Cl (Cl ⁻)	N	Cl (Cl ⁻)
H	CH ₃	CH ₃	74,2	182	C ₆ H ₁₄ NCl ₂	6,84	(17,30)	6,81	(17,25)
H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63,0	178	C ₈ H ₁₈ NCl ₂	6,15	(15,48)	6,06	(15,31)
CH ₃	H	H	70,0	204	C ₅ H ₁₃ NCl ₂	7,55	55,50	7,27	55,26
C ₂ H ₅	H	H	80,0	180	C ₆ H ₁₄ NCl ₂	6,84	(17,40)	6,81	(17,25)
C ₃ H ₇	H	H	69,0	168	C ₇ H ₁₆ NCl ₂	6,18	(16,24)	6,41	(16,22)
C ₄ H ₉	H	H	73,5	175	C ₈ H ₁₈ NCl ₂	5,75	(15,41)	6,06	(15,31)
трет-С ₄ H ₉	H	H	63,9	175	C ₈ H ₁₈ NCl ₂	6,64	(15,24)	6,06	(15,31)
C ₆ H ₅	H	H	63,3	147	C ₁₀ H ₁₄ NCl ₂	6,08	41,91	5,40	41,61
CH ₃	CH ₃	H	83,4	196	C ₆ H ₁₄ NCl ₂	6,90	(17,34)	6,81	(17,25)
C ₂ H ₅	CH ₃	H	77,2	178	C ₇ H ₁₆ NCl ₂	6,20	(16,24)	6,41	(16,22)
C ₃ H ₇	CH ₃	H	61,3	145	C ₈ H ₁₈ NCl ₂	6,02	(15,34)	6,06	(15,31)
C ₄ H ₉	CH ₃	H	73,2	137	C ₉ H ₂₀ NCl ₂	5,93	43,01	5,68	43,50
трет-С ₄ H ₉	CH ₃	H	64,3	130	C ₉ H ₂₀ NCl ₂	5,74	43,35	5,68	43,50
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,9	185	C ₉ H ₂₀ NCl ₂	5,75	43,90	5,68	43,50

Соли N-метил-ди(2-хлоралкил)аминов. Метилирование гидрохлоридов некоторых ди(2-хлоралкил)аминов по Лейкарту проводили по обычной методике [5]. Ввиду того, что гидрохлориды N-метил-ди(2-хлоралкил)аминов, за исключением N-метил-2-хлорэтил-2'-хлорпропиламина, представляют собой гигроскопические, трудно кристаллизующиеся вещества, через основания они были превращены в соответствующие оксалаты (табл. 3).



R	R'	Соли	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
						найденно		вычислено	
						N	Cl	N	Cl
H	CH ₃	Гидрохлорид	70,4	105—106	C ₈ H ₁₄ NCI ₂	6,34	51,64	6,77	51,49
H	C ₂ H ₅	Оксалат	74,3	100—102	C ₁₀ H ₁₈ NO ₄ Cl ₂	4,38	24,83	4,91	24,68
CH ₃	CH ₃	Оксалат	70,6	93—95	C ₈ H ₁₄ NO ₄ Cl ₂	5,24	26,01	5,10	25,86
CH ₃	C ₂ H ₅	Оксалат	68,5	120—123	C ₁₀ H ₁₈ NO ₄ Cl ₂	4,71	23,64	4,66	23,61

Դի-(2-քլորալկիլ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ, Օ. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Դի-(2-օքսիալկիլ)ամինների հիդրոքլորիդների և թիոնիլի քլորիդի փոխազդմամբ նավթային եթերի միջավայրում ստացվել են դի-(2-քլորալկիլ)-ամինների հիդրոքլորիդները, իսկ նույն դի-(2-օքսիալկիլ)ամինները ստացվել են մոնոէթանոլամինը և պրոպանոլամինը համապատասխան α-քլոր-սպիրտներով ակիլելու միջոցով:

Հեկսամետի ռեակցիայով մի քանի դի-(2-քլորալկիլ)ամինների հիդրոքլորիդների ակիլումով սինթեզվել են նրանց N-մեթիլային ածանցյալները:

THE SYNTHESIS OF DI-(2-CHLOROALKYL)AMINES

M. H. AVETIAN, O. S. TSATINIAN and S. G. MATSOYAN

Di-(2-Chloroalkyl) amines have been synthesised by the interaction of hydrochlorides of di-(2-oxyalkyl) amines with thionyl chloride in petroleum ether. The starting di-(2-oxyalkyl)amines have been obtained by alkylating monoethanolamine and propanolamine with the corresponding α-chloroalcohols. Some of the di-(2-chloroalkyl) amines are converted into N-methyl derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Красуский, ЖОХ, 6, 460 (1936).
2. К. С. Elderfield, J. Am. Chem. Soc., 68, 1516 (1946).
3. M. R. Dallbroux, M. H. Wahts, Bull. Soc. Chem. Belg., 29, 1956 (1906).
4. A. J. Sperlede, P. H. Hamm, J. Am. Chem. Soc., 78, 2556 (1956).
5. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 3. Изд. Госхимиздат, М., 1954, стр. 253.

УДК 542.91+547.811

ХЛОРАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ КАК ОБЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

П. И. КАЗАРЯН, А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН,
А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

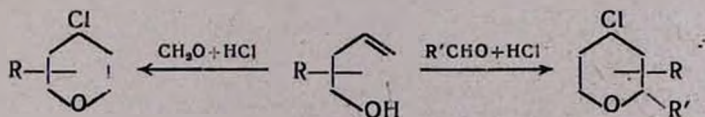
Поступило 5 IV 1973

Хлоралкилированием диалкилаллилкарбинолов альдегидами в присутствии растворителя и при пониженной температуре получены 4-хлортетрагидропираны с хорошими выходами.

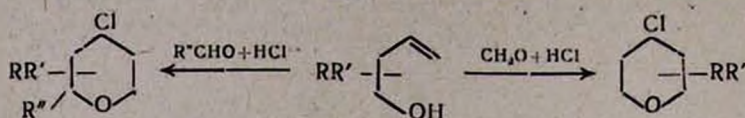
Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Циклоалкилирование бис- α -галогенэфиров непредельными системами, как известно [1], протекает с промежуточным образованием α -галогенэфиров аллилкарбинолов. Можно было предположить, что хлоралкилирование аллилкарбинолов будет одним из методов синтеза тетрагидропиранов. Однако описаны только реакции с участием аллилкарбинола [2], пентен-4-ола-2 и гексен-3-ола-1 [3], несмотря на то, что многие аллилкарбинолы могут быть использованы для синтеза ряда тетрагидропиранов, представляющих интерес в получении душистых и биологически активных молекул.

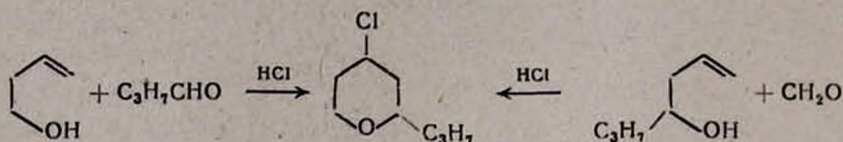
Нами начато систематическое изучение реакции циклоалкилирования различных аллилкарбинолов. Показано, что однозамещенные аллилкарбинолы, независимо от положения заместителя, легко конденсируются с формальдегидом и другими альдегидами с образованием однозамещенных (в случае формальдегида) и дизамещенных 4-хлортетрагидропиранов согласно следующему уравнению:



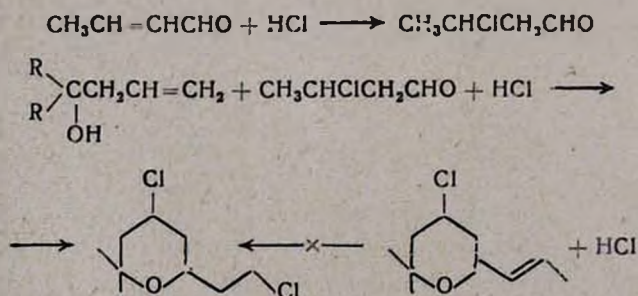
В реакцию хлоралкилирования вступают и дизамещенные аллилкарбинолы; в зависимости от применяемого альдегида получаются два типа 4-хлортетрагидропиранов с заместителями в 2,2-, 2,3-, 2,4-, 3,3 и др. положениях.



С препаративной точки зрения представляет большой интерес тот факт, что один и тот же 4-хлортетрагидропиран удается получить из двух различно замещенных аллилкарбинолов. Так, например, 2-пропил-4-хлортетрагидропиран получается и из аллилкарбинола и α -пропилаллилкарбинола:



Аналогичным образом из двух типов карбинолов (табл. 2) можно получить 3-монозамещенные, 2,2-, 2,3-, 2,4- и др. дизамещенные 4-хлортетрагидропираны. Однако две встречные схемы имеют некоторые различия, проявляющиеся, например, при введении карбонильного углерода непредельных альдегидов и кетонов в молекулу тетрагидропирана. Так, при галогеналкилировании аллилкарбинола кротоновым альдегидом [1] были выделены два соединения—4-хлор-2-пропенилтетрагидропиран и 2-(β -хлорпропил)-4-хлортетрагидропиран (16%). β -Хлорпропильное производное образуется и при взаимодействии аллилметилэтилкарбинола, кротонового альдегида и хлористого водорода (табл. 1). Нами показано, что 2-пропенил-4-хлортетрагидропиран в условиях реакции довольно устойчив к гидрохлорированию; он был выделен с выходом 47% при хлорметилировании аллилпропенилкарбинола. Поэтому образование β -хлорпропильных производных тетрагидропирана хлоралкилированием аллилкарбинолов кротоновым альдегидом, видимо, следует объяснить тем, что последний в условиях реакции сначала образует β -хлормасляный альдегид, который далее дает β -хлорпропильное производное тетрагидропирана.

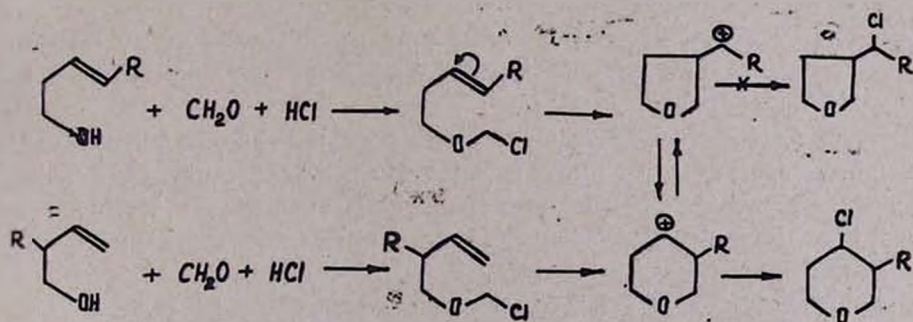


Следует отметить, что повышение нуклеофильности «боковой» кратной связи введением новой метильной группы может привести к гидрохлорированию кратной связи. Так, хлорметилирование аллилметилизо-

бутенилкарбинола привело к 2-метил-2-(β -хлоризобутил)-4-хлортетрагидропирану с выходом 45%.

Поскольку α,α -дизамещенные аллилкарбинолы, в отличие от α -монозамещенных и многих других типов аллилкарбинолов, под влиянием хлористого водорода легко обменивают свой гидроксил на хлор, можно было ожидать, что это обстоятельство воспрепятствует циклоалкилированию. Однако, было показано, что в присутствии альдегидов доля реакции замещения значительно уменьшается и сводится к минимуму при проведении взаимодействия компонентов в растворителе и при низкой температуре. При этом с хорошими выходами получают 4-хлортетрагидропираны.

Механизм циклизации замещенных аллилкарбинолов можно было представить аналогично предложенному ранее [2] для незамещенных представителей. Однако подобное представление для δ -замещенных аллилкарбинолов несколько противоречиво на том основании, что гипотетические α -хлорэфиры δ -алкилзамещенных аллилкарбинолов должны были привести к производным тетрагидрофурана, т. к. в них смещение электронного облака направлено к γ -углеродному атому системы. Но в действительности образуются те же 4-хлортетрагидропираны, что и из β -замещенных аллилкарбинолов, имеющих смещение электронов, благоприятное для замыкания шестичленного цикла. Исходя из этого, для таких соединений можно было предположить промежуточное генерирование карбкатиона с тетрагидрофурановым заместителем, быстро перегруппировывающимся в тетрагидропирановый цикл.



С целью фиксации этого карбкатиона в реакцию был введен δ -фенилаллилкарбинол. Предполагалось, что благодаря высокой стабильности промежуточного бензильного карбкатиона удастся выделить производное тетрагидрофурана, но в полученном соединении атом хлора оказался таким же пассивным, как и у многих 4-хлор-3-алкилтетрагидропиранов, и после многодневного стояния смеси с диэтиламинохлорид был получен обратно без изменения. Фиксировать производное тетрагидрофурана не удалось.

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность синтезированных соединений контролировали ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 150, 250 и 420 см, наполненных хроматоном, хромосорбом или целитом-545, с нанесенными 1—7% ПЭГ-1500 или 3% трицианэтоксипропана при 110, 130 и 150° и скорости газа-носителя (азот) 40—50 мл/мин.

Синтез 4-хлоралкилтетрагидропиранов. В смесь, состоящую из 0,1 моля замещенного аллилкарбинола, 0,1 моля альдегида, 25 мл хлороформа, охлаждаемую ледяной водой, при перемешивании медленно пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 6 час. Затем реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и водой до нейтральной реакции. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме.

Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных тетрагидропиранов приведены в табл. 1 и 2.

Синтез замещенных аллилкарбинолов. К охлаждаемому до -10° 0,25 г-ат магния и 100 мл тетрагидрофурана прикапывали 0,2 моля аллилгалогенида. К образовавшемуся реактиву Гриньяра медленно добавляли 0,2 моля альдегида и оставляли на ночь. Разложение производили насыщенным раствором хлористого аммония [4]. Через 2 часа органический слой декантировали и перегоняли. Выходы, данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы синтезированных карбинолов приведены в табл. 3.

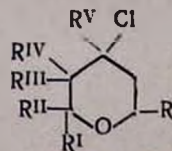
В ИК спектрах синтезированных карбинолов присутствуют полосы поглощения при 1645—1650 и 3090—3100 см^{-1} , характерные для $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группировки.

Октен-3-ол-1. К 1,5 г натрия в 100 мл сухого эфира при перемешивании прикапывали 5,17 г (0,03 моля) α -бутил- β -хлортетрагидрофурана. После завершения экзотермичной реакции перемешивание продолжали еще 3 часа. Затем смесь декантировали, промывали водой и высушивали сульфатом магния. Разгонкой выделили 2,6 г (68,4%) октен-3-ола-1 с т. кип. 102°/30 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,8397. Найдено %: С 74,82; Н 12,30. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 75,00; Н 12,50.

1-Фенилбутен-1-ол-4 получен аналогично из 26 г (0,14 моля) 2-фенил-3-хлортетрагидрофурана. Выход 10,36 г (50,0%); т. кип. 95°/2 мм; n_D^{20} 1,5620. Найдено %: С 81,31; Н 7,98. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено %: С 81,08; Н 8,11.

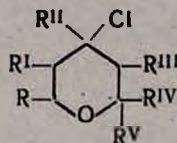
3-Оксиметилпентен-1. К реактиву Гриньяра, полученному из 15 г (0,1 моля) 3-бромпентена-1 и 5 г магния в 50 мл эфира, по каплям прибавляли 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира. Смесь перемешивали 2 часа, обрабатывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали раствором соды, водой и высушивали. После отгонки растворителя выделили 6 г (60,0%) 3-оксиметилпентена-1 с т. кип. 50—

Таблица I



R	R ^I	R ^{II}	R ^{III}	R ^{IV}	R ^V	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	А н а л и з, %					
											C		H		Cl	
											найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	65,0	73/28	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0444	1,4530	56,09	56,56	8,71	8,75	23,36	23,97
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	36,0	62/15	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0201	1,4505	58,75	59,07	9,44	9,23	23,14	21,84
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	H	36,1	76--77/2	C ₁₀ H ₁₅ ClO	1,0652	1,4511	63,12	62,99	10,12	9,97	18,41	18,63
H	CH ₃	CH ₂ CCl(CH ₃) ₂	H	H	H	45,0	71--72/4	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ O	1,0387	1,4770	53,65	53,33	8,18	8,00	30,62	31,55
CH=CHCH ₃	H	H	H	H	H	46,8	45--46/12	C ₈ H ₁₁ ClO	1,0126	1,4560	60,24	59,81	8,18	8,09	22,01	22,11
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	H	H	52,5	72--74/5	C ₁₀ H ₁₅ ClO	1,0123	1,4542	62,95	62,93	10,14	9,97	15,90	18,66
H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	38,5	60--62/7	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0269	1,4590	59,23	59,07	9,06	9,23	22,30	21,80
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	75,0	69--71/13	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0016	1,4512	61,32	61,18	9,72	9,63	22,70	20,11
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	H	H	58,6	92--94/5	C ₁₂ H ₁₇ ClO	0,9802	1,4539	64,45	64,54	10,26	10,26	17,05	17,35
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	71,3	95--97/5	C ₁₂ H ₁₇ ClO	1,0019	1,4559	65,90	65,90	9,99	10,52	16,30	16,24
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	63,7	78/4	C ₁₁ H ₁₅ ClO	0,9759	1,4552	64,60	64,54	10,42	10,26	17,20	17,35
изо-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	50,7	100--101/16	C ₉ H ₁₃ ClO	0,9980	1,4552	60,69	60,84	8,51	9,57	18,76	20,00
C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	51,0	119--121/4	C ₁₁ H ₁₅ ClO	1,1264	1,5322	67,30	67,17	6,60	6,61	18,42	18,07
H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	37,0	110--112/3	C ₁₂ H ₁₇ ClO	1,1366	1,5362	—	—	—	—	16,29	16,78
H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	39,1	106--108/9	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0110	1,4728	—	—	—	—	21,35	21,84
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	51,0	88--90/7	C ₉ H ₁₃ ClO	0,9644	1,4600	—	—	—	—	20,56	20,11
H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	59,3	68--70/4	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0274	1,4515	—	—	—	—	24,30	23,97
CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	36,9	68/13	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0191	1,4490	—	—	—	—	22,05	21,84
H	l-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	H	48,9	94/12	C ₁₀ H ₁₅ ClO	1,0019	1,4550	62,66	62,99	9,81	9,97	18,40	18,11
изо-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H	H	79,4	98--99/30	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0100	1,4530	—	—	—	—	20,11	20,00
изо-C ₃ H ₇	l-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	H	50,0	65/15	C ₁₂ H ₁₇ ClO	1,0093	1,4516	66,70	66,36	11,54	10,50	11,70	11,60
изо-C ₄ H ₉	H	H	H	H	CH ₃	58,8	102/7	C ₁₀ H ₁₅ ClO	0,9907	1,4580	63,25	62,99	9,90	9,97	18,72	18,68
H	H	H	H	H	CH ₃	37,3	120--123/50	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0729	1,4590 [1]	—	—	—	—	—	—
H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	32,4	105--107/15	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0126	1,4612 [1]	—	—	—	—	—	—
H	H	H	CH ₃	H	H	35,3	74--75/9	C ₉ H ₁₃ ClO	1,0201	1,4560 [1]	—	—	—	—	—	—
H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	70,0	113--115/2	C ₁₁ H ₁₅ ClO	1,1640	1,5420	—	—	—	—	18,20	18,07

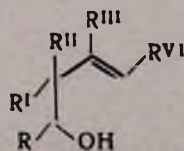
Таблица 2



Исходный карбинол						Выход, %	Т. кип., °C/мм.м	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	А н а л и з, %					
$R^I CH=CR^{II} CHR^{III} C(OH)R^{IV} R^V$					альдегид						С		Н		Cl	
R^I	R^{II}	R^{III}	R^{IV}	R^V	$RCHO$						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H	H	H	—	$(CH_3)_5$	H	37,2	109—110/9	$C_{10}H_{17}ClO$	1,0872	1,4962	63,41	63,66	9,35	9,01	18,65	18,83
H	H	H	H	—	[2]*	—	67—68/0,05		1,0891	1,4942	—	—	—	—	—	—
H	H	H	H	C_2H_5	H	65,3	72/10	$C_9H_{15}ClO$	1,0058	1,4557	—	—	—	—	—	—
H	H	H	H	H	C_2H_5 [2]	64,8	95/24		1,0058	1,4577	—	—	—	—	—	—
H	CH_3	H	H	H	CH_3	55,2	61—62/18	$C_4H_{13}ClO$	1,0323	1,4550	56,62	56,56	8,59	8,75	24,00	23,90
H	CH_3	H	H	CH_3	H	33,8	60/17		1,0325	1,4554	56,89	56,56	8,73	8,75	—	—
H	H	C_2H_5	CH_3	H	H	36,8	90—92/7	$C_{10}H_{16}ClO$	1,0213	1,4520	—	—	—	—	18,80	18,63
C_4H_9	H	H	H	H	CH_3	52,6	98—102/10		1,0121	1,4580	—	—	—	—	—	—
C_2H_5	H	C_2H_5	H	H	H [3]	—	76/13	$C_7H_{12}ClO$	1,0590	1,4622	—	—	—	—	—	—
H	H	C_2H_5	H	H	H	20	78/15		—	1,4650	—	—	—	—	—	—

* Циклогексанон.

Таблица 3



R	R'	R''	R'''	R''''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
										C		H	
										найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	56,5	65/65	C ₇ H ₁₃ O	0,8441	1,4290	74,30	74,16	11,67	11,50
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H	H	39,0	87—89/20	C ₈ H ₁₆ O	0,8852	1,4392	74,95	75,00	12,31	12,50
H	C ₄ H ₉	H	H	H	62,5	125—127/23	C ₈ H ₁₆ O	0,8475	1,4440	75,20	75,00	13,00	12,50
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	42,3	80/20	C ₉ H ₁₈ O	0,8444	1,4410	75,86	76,05	12,60	12,67
CH ₃	H	H	CH ₃	H	54,2	70—72/90	C ₈ H ₁₄ O	0,8426	1,4283	71,93	72,00	12,01	12,00
CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	H	63,4	103—105/22	C ₉ H ₁₆ O	0,8460	1,4398	76,25	76,05	12,81	12,67

52°/17 мм; n_D^{20} 1,4465; d_4^{20} 0,6877. Найдено %: С 72,32; Н 12,19. $C_6H_{12}O$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00. В ИК спектре имеются поглощения при 932, 984, 1642 и 3104 см^{-1} , характерные для $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группировки.

ԱՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱԿԻԼՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵՂԱՆԱԿ

Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և
Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ալկիլկարբինոլներն ալդեհիդներով ցածր ջերմաստիճանում քլորալկիլիզացիայի լավ ելքերով ստացվել են տեղակալված 4-քլորտետրահիդրոպիրանների, թույլ է տրված, որ միևնույն 4-քլորտետրահիդրոպիրանը կարելի է ստանալ երկու տարբեր տիպի ալիլկարբինոլներից:

Քննարկվում է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE REACTIONS OF HALOORHANI² COMPOUNDS.
THE CHLORALKYLATION OF ALLYL-CARBINOL AS A
GENERAL METHOD FOR TETRAHYDROPYRAN SYNTHESIS

P. I. KAZARIAN, A. A. GEVORKIAN, Sh. O. BADANIAN,
A. S. ARAKELIAN and A. A. MANOUKIAN

Substituted tetrahydropyrans are formed by chloroalkylation of allylcarbinols with aldehydes. It has been shown that two types of allylcarbinols on chloroalkylation lead to the same 4-chlorotetrahydropyran.

The mechanism of cyclization is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 259 (1962); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 886 (1972); А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 623, 851 (1972); А. О. Тосунян, Ф. В. Дангян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 1007 (1972).
2. E. Hanschke, Chem. Ber., 88, 1053 (1955).
3. J. Colonge, P. Boisdé, C. r., 240, 1552 (1955).
4. Синтезы органических препаратов, 4, ИЛ, М., 1953, стр. 419.

ХСІІІ. ЦИКЛИЗАЦИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ХЛОР-2,4-АЛКАДИЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

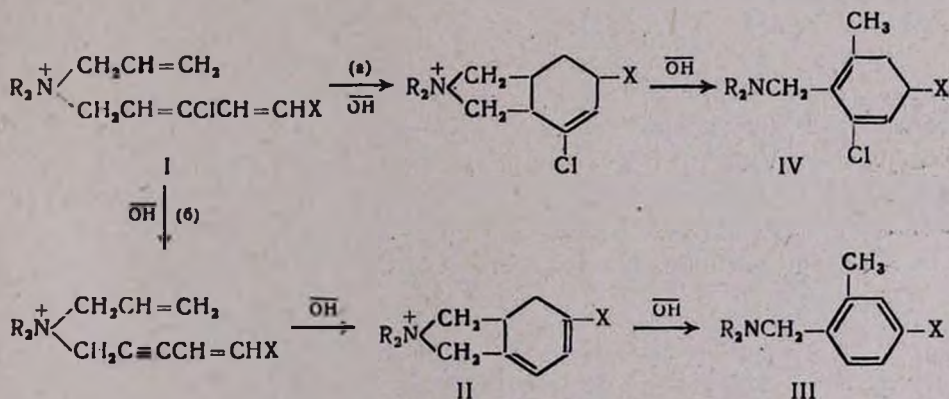
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 III 1973

Табл. 3. библ. ссылок 7.

Ранее нами указывалась [1] возможность использования 3-хлор-2,4-алкадиенильной группы в катализируемых основанием внутримолекулярных циклизациях.

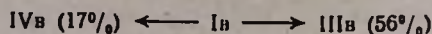
Названная группа может вовлекаться в циклизацию как непосредственно (а), так и после предварительного дегидрохлорирования (б).



1a, R=CH₃, X=H; 1b R=CH₃, X=CH₃; 1c R=C₂H₅, X=H.

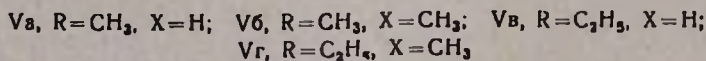
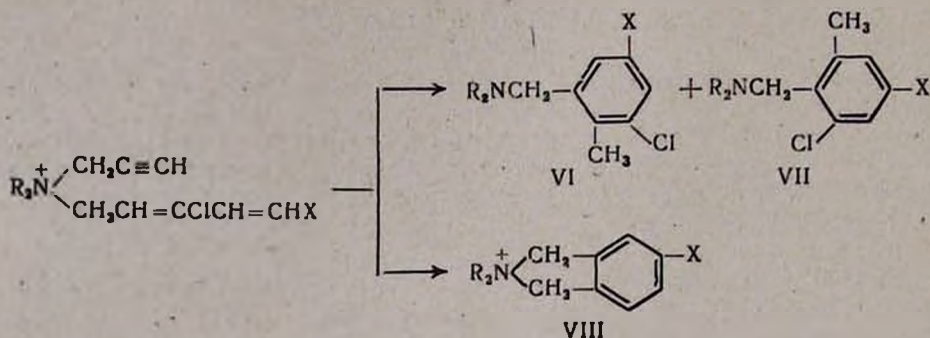
Отсутствие в продуктах циклизации солей диметилаллил(3-хлор-2,4-алкадиенил)аммония (Ia и Ib) хлорсодержащего соединения (IV) рассматривалось как свидетельство в пользу схемы (б), т. е. циклизации после дегидрохлорирования.

Однако в продолжение этих работ на примере диэтильного аналога (соль IVb) установлено, что двуступенчатое проведение реакции, предварительное стояние реакционной смеси при комнатной температуре и последующее расщепление приводит не только к повышению выходов продуктов циклизации, но и к образованию хлорсодержащего соединения (IVb)



В данном случае, вероятно, имеет значение и тот факт, что замена метильных групп в аммониевом комплексе на этильные приводит к повышению скорости дегидрохлорирования [2] (табл. 1).

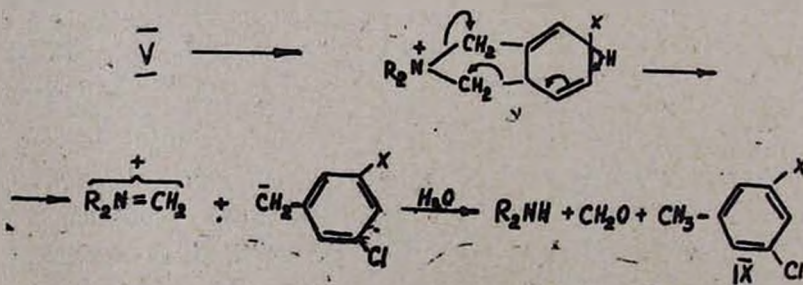
В случае солей V, содержащих пропаргильную группу, которая заметно облегчает процесс циклизации [3], образуются значительные количества хлорсодержащих диалкилбензиламинов VI и VII.



Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Va-г приведены в табл. 2.

В случае солей V осуществление щелочного расщепления после предварительного стояния реакционной смеси при комнатной температуре также приводит к повышению продуктов циклизации, в том числе и хлорсодержащих VI и VII. Кроме того, выделены хлорсодержащий ароматический углеводород IX, формальдегид и вторичный амин почти в эквимольных количествах, что свидетельствует об их генетической связи.

Для образования этих соединений предлагается следующая схема:



На примере соли Vб установлено, что образование этих продуктов имеет место именно в первой стадии реакции, т. е. при комнатной температуре; дальнейшее расщепление при нагревании не приводит к повышению их выхода. Наряду с этим при комнатной температуре имеет место и частичное расщепление продукта непосредственной циклизации солей (V) с образованием хлорсодержащих бензиламинов, а также дегидрохлорирование солей V с последующей циклизацией в соли изоиндолиния.

Результаты водно-щелочного расщепления солей Va-г после предварительного стояния при комнатной температуре приведены в табл. 3.

Экспериментальная часть

К испытываемой соли прибавляется эквимольное количество 6% водного раствора едкого кали. Реакционная смесь оставляется при комнатной температуре в течение 24 час., титрованием определяется количество образовавшегося ионного галогена. В случае соли Vб из реакционной смеси экстрагированием выделяются продукты расщепления. Затем добавляется двойное мольное количество 25% водного раствора едкого кали, реакционная смесь нагревается сначала на водяной бане в течение 1 часа, затем на масляной бане 2—3 часа при 100—110°. Отгон собирается в приемник с титрованным раствором соляной кислоты. Эфирный экстракт реакционного остатка добавляется к отгону. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделяется, сушится и перегоняется. Обратным титрованием солянокислого слоя определяется общее количество образовавшегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекаются свободные амины и сушатся. После отгонки эфира остаток подвергается фракционированию. В отогнанном эфире титрованием определяется количество летучих аминов: добавляется акрилонитрил, оставляется на несколько суток. Количество вторичного амина определяется по образовавшемуся диалкил-β-цианэтиламину. Из реакционного остатка соответствующей обработкой выделяется продукт циклизации [3]. ГЖХ осуществлена на приборе ЛХМ 7а (колонка-аппезон, твин 10%, на целите, скорость газа 60 мл/мин). Тонкослойная хроматография и хроматографическое разделение осуществлены на Al_2O_3 (бензол—эфир, 3:1). В случае соли V—бензол—эфир, 5:1.

N,N-Диметилпропаргил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (Va). Из 14 г (0,053 моля) соли Va получено 0,03 моля (57%) амина. Из этого количества выделено 0,0022 моля (4%) диметиламина, 0,011 моля (21%) диметилпропаргиламина, 3 г (0,0163 моля) 31% фракции с т. кип. 100°/5 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь трех аминов в соотношении 65,2, 29,6, 5,2%, соответственно. Из 1,5 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 0,8 г *N,N*-диметил(2-метил-3-хлорбензил)амина: R_f 0,90; т. кип. 87—88°/3,5 мм; d_4^{20} 1,0410; n_D^{20} 1,5252; т. пл. пикрата 169° [4]. ИК спектр: 760, 780, 1590, 1610, 1850, 1925 cm^{-1} (1,2,3-замещенное бензольное кольцо) и вто-

рой амин только в виде эфирного экстракта: R_f 0,49; т. пл. пикрата 167° . Найдено %: N 13,45. $C_{16}H_{17}N_4O_7Cl$. Вычислено %: N 13,56, в смеси с пикратом N,N-диметил(2-метил-3-хлорбензил)амин плавится при 161° . Выделено 4,8 г (40%) бромистого 2,2-диметилизоиндолиния с т. пл. $233-235^\circ$ [3]. Получено 0,2 г (3%) *m*-хлортолуола, т. кип. $50^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,5225; т. пл. -47° . Найдено %: C 66,40; H 5,32; Cl 27,92. C_7H_7Cl . Вычислено %: C 66,47; H 5,53; Cl 28,07 [5].

Таблица 1

Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Ia-в

Реагенты			Продукты, выход, %	
исходная соль	R	X	II	III
Ia	CH ₃	H	27	27
Iб	CH ₃	CH ₃	34	31
Iв	C ₂ H ₅	H	57	—

Таблица 2

Результаты непосредственного водно-щелочного расщепления солей Va-г

Реагенты			Продукты, выход, %		
исходная соль	R	X	VI	VII	VIII
Va	CH ₃	H	11	6	37
Vб	CH ₃	CH ₃	19	4	20
Vв	C ₂ H ₅	H	27	10	26
Vг	C ₂ H ₅	CH ₃	31	11	15

Бромистый N,N-диметилпропаргил(3-хлор-2,4-гексадиенил)аммоний (Vб). Из 33,4 г (0,12 моля) соли Vб при комнатной температуре получено 0,029 молей (24%) амина. Из этого количества выделено 0,0084 моля (7%) диметиламина, 0,01 моля (8%) диметилпропаргиламина, 2,2 г (0,011 моля, 9%) фракции с т. кип. $114-116^\circ/14$ мм, представляющей собой смесь N,N-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил)- и N,N-диметил-(2,4-диметил-6-хлорбензил)аминов. Выделено 0,8 г (7%) 1,3-диметил-5-хлорбензола, т. кип. $68^\circ/8$ мм; d_4^{20} 1,0558; n_D^{20} 1,5202; M_{RD} 40,37, вычислено 40,41. Найдено %: C 68,47; H 6,46; Cl 25,60. C_8H_8Cl . Вычислено %: C 68,32; H 6,40; Cl 25,26. ИК спектр: 1590, 1605, 3050, 1745, 725, 840 см^{-1} (1,3,5-замещенное бензольное кольцо) [6]. Выделен также формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона 1,8 г (7%), т. пл. $162-163^\circ$, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. После расщепления при $100-110^\circ$ получено 0,043 моля (36%) амина. Из этого количества выделено 0,019 молей (16%) диметилпропаргиламина, 4,6 г (0,024 моля, 20%) фракции с т. кип. $114-116^\circ/14$ мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь трех аминов в соотношении 84,4, 9,4, 6,2%, соответственно.

Из 3,5 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 2 г N,N-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил) амина: R_f 0,85; т. кип. $80^\circ/3$ мм; d_4^{20} 1,0198; n_D^{20} 1,5225; M_{RD} 59,11, вычислено 58,20. Найдено %: N 7,19; Cl 18,09. $C_{11}H_{16}ClN$. Вычислено %: N 7,05; Cl 17,97. Пикрат, т. пл. $151-152^\circ$. Найдено %: N 12,82; Cl 8,30. $C_{17}H_{19}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 13,13; Cl 8,31. ИК спектр: 840, 860, 1565, $1610, 1965\text{ см}^{-1}$ (1,2,3,5-замещенное бензольное кольцо) и второй амин

в виде эфирного экстракта, R_f 0,44; т. пл. пикрата 138—139°. Найдено %: N 12,90; Cl 8,53. $C_{17}H_{19}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 13,13; Cl 8,31. В смеси с пикратом N,N-диметил(2,5-диметил-3-хлорбензил)амин плавится при 128°. Выделено 5,5 г (28%) бромистого N,N-диметил-5-метилизоиндолина, т. пл. 153—154°. Найдено %: N 5,71; Br⁻ 32,80. ИК спектр: 816, 853, 880, 1565, 1610, 1773, 1802, 1894 cm^{-1} (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Получено 1,8 г дивинилацетилена.

Таблица 3

Результаты водно-щелочного расщепления солей Va-г
после предварительного стояния реакционной смеси
при комнатной температуре

исходная соль	Реагенты			Продукты, выход, %		
	R	X	VI	VII	VIII	IX
Va	CH ₃	H	20	11	40	4
Vб	CH ₃	CH ₃	24	5	28	7
Vв	C ₂ H ₅	H	35	11	22	12
Vг	C ₂ H ₅	CH ₃	34	11	26	5

Бромистый N,N-диэтилпропаргил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (V в). Из 113 г (0,0387 молей) соли Vв получено 0,03 моля (77%) аммиака. Из этого количества выделено 0,046 моля (12%) диэтиламина, 0,069 моля (18%) диэтилпропаргиламина, 38 г (0,18 моля) 46% фракции с т. кип. 122—125°/10 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь двух аминов в соотношении 74,5, 25,5%, соответственно. Из 8 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 5 г N,N-диэтил(2-метил-3-хлорбензил)амин: R_f 0,92; т. кип. 98—100°/4 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,5220; MR_D 63,44, вычислено 62,82. Найдено %: N 6,71; Cl 16,99. $C_{12}H_{18}ClN$. Вычислено %: N 6,62; Cl 16,78. Пикрат, т. пл. 129—130°. Найдено %: N 12,45. $C_{18}H_{21}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,71. ИК спектр: 735, 780, 1573, 1595, 3055 cm^{-1} (1,2,3-замещенное бензольное кольцо), получено 1,6 г N,N-диэтил(2-метил-6-хлорбензил)амин: R_f 0,58; т. кип. 98—100°/4 мм; d_4^{20} 1,0310; n_D^{20} 1,5225; MR_D 62,95, вычислено 62,82. Пикрат, т. пл. 88—90°. ИК спектр: 740, 780, 1580, 1605, 3020, 3070 cm^{-1} (1,2,3-замещенное бензольное кольцо). Выделено 21,8 г (22%) бромистого N,N-диэтилизоиндолина (гигроскопичен). Найдено %: N 5,78; Br⁻ 31,94. $C_{12}H_{18}BrN$. Вычислено %: N 5,47; Br⁻ 31,25 [3]. Выделено 5,9 г (12%) м-хлортолуола, т. кип. 43°/8 мм; d_4^{20} 1,0707; n_D^{20} 1,5225; т. пл. —47° [5]. ИК спектр: 710, 790, 1580, 1600, 1830, 1920, 3060 cm^{-1} (1,3-дизамещенное бензольное кольцо). Получен формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, 8 г (10%), т. пл. 162—163°, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. Найдено %: N 26,90. $C_7H_9N_4O_4$. Вычислено %: N 26,92.

Бромистый *N,N*-диэтилпропаргил(3-хлор-2,4-гексадиенил)аммоний (V г). Из 36,7 г (0,12 моля) соли Vг получено 0,082 моля (68%) аммиа. Из этого количества выделено 0,006 моля (5%) диэтиламина, 0,022 моля (18%) диэтилпропаргиламина, 12 г (45%) фракции с т. кип. 90—92/6 мм, представляющей, по данным ГЖХ, смесь двух аминов в соотношении 74,5, 25,5%, соответственно. Из 2 г этой смеси методом тонкослойного хроматографического разделения получено 1,2 г *N,N*-диэтил(2,5-диметил-3-хлорбензил)амин: R_f 0,93; т. кип. 70°/15 мм; d_4^{20} 1,0236; n_D^{20} 1,5252; M_{RD} 67,51, вычислено 67,44. Найдено %: N 6,30. $C_{13}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 6,20. Пикрат, т. пл. 115—117°. Найдено %: N 12,50; Cl 7,99. $C_{18}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,32; Cl 7,82. ИК спектр 840, 850, 1590, 1605, 1962 cm^{-1} (1,2,3,5-замещенное бензольное кольцо) и второй амин в виде эфирного экстракта: R_f 0,33; т. пл. пикрата 148—150°. Найдено %: N 12,50; Cl 7,89. $C_{18}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,32; Cl 7,82.

Выделено 8,5 г (26%) *N,N*-диэтил-5-метилизоиндолиния, т. пл. 285°. Найдено %: N 5,13; Br⁻ 29,48. $C_{13}H_{20}BrN$. Вычислено %: N 5,18; Br⁻ 29,62. ИК спектр: 810, 880, 1600, 1890, 3020 cm^{-1} (1,2,4-замещенное бензольное кольцо). Получено 0,8 г (5%) 1,3-диметил-5-хлорбензола; т. кип. 78°/10 мм; d_4^{20} 1,0558; n_D^{20} 2,5208; M_{RD} 40,37, вычислено 40,41. Найдено %: C 68,47; H 6,46; Cl 25,60. C_8H_9Cl . Вычислено %: C 68,32; H 6,40; Cl 26,26. ИК спектр: 720, 830, 1590, 1605, 1745, 1910, 3050 cm^{-1} (1,3,5-тризамещенное бензольное кольцо). Выделен формальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона, 1,5 г (6%), т. пл. 162—163°, в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. Получено 1,3 г дивинилацетилена.

Бромистый *N,N*-диэтилаллил(3-хлор-2,4-пентадиенил)аммоний (Iв). Из 17,5 г (0,06 молей) соли Iв получено 0,059 моля (98%) амина. Из этого количества выделено 0,0096 моля (16%) диэтиламина, 0,0054 моля (9%) диэтилаллиламина, 6 г (56%) *N,N*-диэтил-2-метилбензиламина, т. кип. 97—100°/7 мм, т. пл. пикрата 114—115° в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. [7], 2 г (17%) *N,N*-диэтил(2-метил-3-хлор-5,6-дигидробензил)амин, т. кип. 149—150°/14 мм; d_4^{20} 1,0050; n_D^{20} 1,5080; M_{RD} 64,29, вычислено 67,28. Найдено %: N 6,81. $C_{12}H_{20}ClN$. Вычислено %: N 6,55. Пикрат, т. пл. 202—204°. Найдено %: N 12,40. $C_{18}H_{23}ClN_4O_7$. Вычислено %: N 12,65. ИК спектр: 1600, 1685 cm^{-1} (сопряженное циклогексадиеновое кольцо). Получено 1 г (16%) 2-аллил-2,4-пентадиеналь, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 134—135°; в смеси с известным образцом не дает депрессии т. пл. [7].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XCIII. 3-ՔԼՈՐ-2,4-ԱԼԿԱԴԻԵՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Շ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՉԵՐԿԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիէթիլալիլ(3-քլոր-2,4-պենտադիենիլ)ամոնիումի բրոմիդի (IВ) ջրահիմնային լուծույթի ռեակցիայից առաջ նախապես սենյակային ջերմաստիճանում մնալը հանգեցնում է ինչպես ցիկլացման արգասիքների ելքերի բարձրացմանը, այնպես էլ քլոր պարունակող միացության առաջացմանը (IV В): Պրոպարգիլ խմբով աղերի դեպքում (V) ստացվում են նշանակալի քանակությամբ քլոր պարունակող դիալիլբենզիլամիններ (VI, VII): (Va-г) աղերի անմիջական ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում: V աղերի ջրահիմնային ճեղքման իրականացումը, ռեակցիոն խառնուրդը նախապես սենյակային ջերմաստիճանում թողնելով, նույնպես հանգեցնում է ցիկլացման արգասիքների գոյացման և քլոր պարունակող արգասիքների ելքերի բարձրացում: Անշատված են ֆրագմենտացիայի արգասիքներ՝ երկրորդային ամին, մրջնալոգինոլ և քլոր պարունակող արոմատիկ ածխաջրածին: Հաստատված է, որ այս նյութերի առաջացումը տեղի ունի ռեակցիայի առաջին փուլում՝ սենյակային ջերմաստիճանում: Va-г աղերի ջրահիմնային ճեղքման արդյունքները բերված են 3 աղյուսակում:

STUDIES IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

XCIII. CYCLIZATION OF AMMONIUM SALTS, CONTAINING 3-CHLORO-2,4-ALKADIENYL GROUP

A. T. BABAYAN, K. C. TAHMAZIAN and A. H. CHERKEZIAN

It has been shown, that the base catalysed intramolecular cyclization of dialkylpropargyl (or allyl) (3-chloro-2,4-alkadienyl) ammonium bromides on standing at room temperature leads to higher yields.

The formation of fragmentation products—a secondary amine, formaldehyde and chlorine-containing aromatic hydrocarbon has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, А. А. Черкезян, ДАН Арм. ССР, 41, 32 (1970).
2. А. Т. Бабалян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
3. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
4. W. Q. Beard, D. V. Eenat, Ch. R. Hauser, J. Org. Chem., 25, 334 (1960).
5. Autenrieth, Geyer, Chem. Ber., 41, 156 (1908).
6. W. Klotzer, J. Schantl, Monatsh, 94, 1175 (1963).
7. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 19, 678 (1966).

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4- -ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

А. С. НОРАВЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

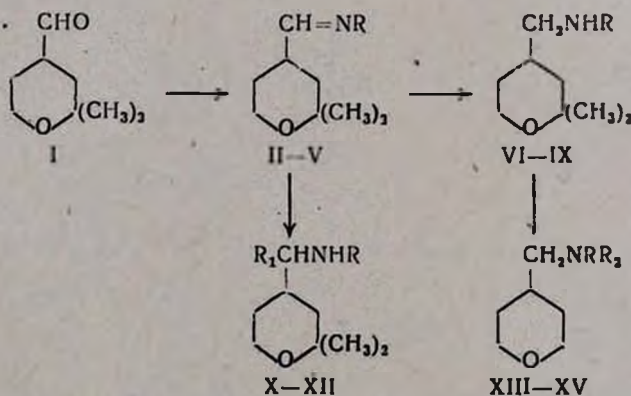
Поступило 20 IV 1973

С целью исследования фармакологических свойств синтезированы некоторые 4-замещенные аминопроизводные 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана.

Табл. 2, библи. ссылок 2.

Данные о биологической активности 4-замещенных аминосоединений тетрагидропиранового ряда в литературе отсутствуют. С целью исследования биологических свойств таких аминов нами изучены некоторые пути синтеза 4-замещенных 2,2-диметилтетрагидропирановых соединений, содержащих аминогруппы, исходя из 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (I).

Показано, что при взаимодействии 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (I) с аминами образуются соответствующие имины II—V, которые гидрированием и реакцией Гриньяра с бромистыми алкилами и арилами переводятся в соответствующие амины VI—XII. Последние взаимодействием с хлорангидридами кислот образуют соответствующие амиды XIII—XV, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения 1650 (C=N) II—V, 3310 (NH) VI—XII, 1670 см^{-1} (CO) XIII—XV.

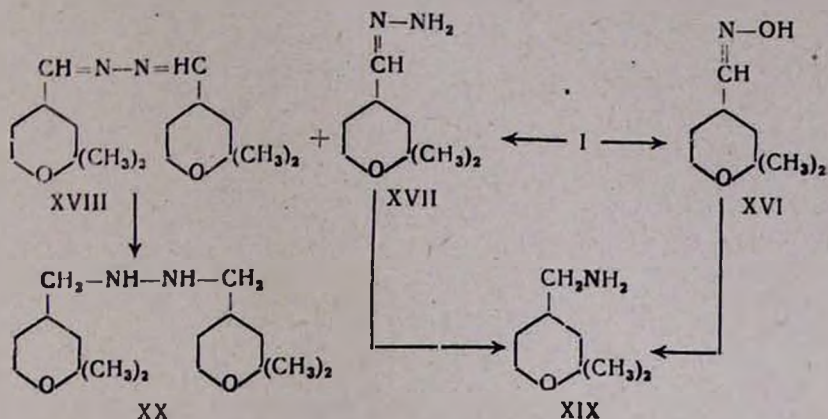


II, VI R=CH₃; III, VII R=C₆H₅; IV, VIII R=C₆H₅; V, IX R=CH₂C₆H₅;

X R=CH₃, R₁=C₆H₅; XI R=CH₃, R₁=C₆H₅; XII R=CH₃, R₁=C₆H₅;

XIII R=C₆H₅, R₂=COCH₃; XIV R=C₆H₅, R₂=COC₂H₅; XV R=C₆H₅, R₂=COC₆H₅.

Взаимодействием альдегида I с гидроксиламином и гидразин-гидратом получают соответствующие оксим XVI, гидразон XVII и азин XVIII, а при гидрировании последних—амин XIX и 1,2-дизамещенный гидразин XX. Амин XIX получается также при аминовосстановлении альдегида I. В ИК спектре XIX найдены полосы поглощения 3360 и 3470 см^{-1} (NH_2).



Экспериментальная часть

2,2-Диметилтетрагидропирин-4-альдиимины (II—V). К 1 молю I в течение 20 мин. прибавляется 2 моля 25% водного раствора амина. Реакция протекает с выделением тепла. Смесь оставляется на ночь, затем нагревается 3 часа при $85\text{--}90^\circ$. Раствор насыщается поваренной солью и продукт экстрагируется эфиром, высушивается над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняется (табл. 1).

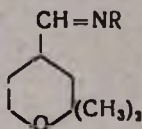
2,2-Диметил-4-алкил- и ариламинометилтетрагидропираны (VI—IX). а) 0,03 моля иминов II и III, растворенных в 15 мл эфира, при охлаждении по каплям добавляется к 0,04 молям эфирного раствора алюминогидрида лития. После часового перемешивания смесь нагревается в течение 3 час., охлаждается, к ней добавляется 4% водный раствор соляной кислоты до кислой реакции и экстрагируется эфиром. Водная часть нейтрализуется поташом и также экстрагируется эфиром, соединенные эфирные вытяжки высушиваются над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняются в вакууме (табл. 2).

б) 0,03 моля иминов IV и V гидрируются в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) (табл. 2).

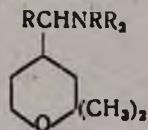
2,2-Диметил-4-(α -аминометил)алкилтетрагидропиран (X—XII). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,044 моля алкил- или арилбромиды, 0,044 г-ат магния в 100 мл сухого эфира прибавляется в течение 30 мин. 0,022 моля имина II в 10 мл сухого эфира. Смесь нагревается в течение 6 час. и оставляется на ночь, затем гидролизуются соляной кислотой и обрабатывается, как описано выше (табл. 2).

Вещество	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}
II	CH ₃	67,1	68—71,4	1,4560
III	C ₄ H ₉	53,5	100—102/8	1,4575
IV	C ₆ H ₅	40,0	128—130/4	1,5420
V	CH ₃ C ₆ H ₅	45,3	119—120/1	1,5210

Таблица 1



d_4^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
		С		Н		N	
		най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	с раз- ницей
0,9752	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$	68,98	68,67	10,12	10,96	6,51	7,03
0,9564	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$	73,03	73,09	12,30	11,72	7,73	7,10
1,0348	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$	77,30	77,38	9,23	8,81	6,25	6,41
1,0245	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$	78,15	77,92	9,24	9,11	5,85	6,05



Вещество	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм. т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула
VI	CH ₃	H	H	44,5	77—80/6	1,4530	0,9776	C ₉ H ₁₉ NO
VII	C ₄ H ₉	H	H	63,0	110—112/7	1,4600	0,9720	C ₁₂ H ₂₅ NO
VIII	C ₆ H ₅	H	H	35,0	140—143/6	1,5490	0,9983	C ₁₄ H ₂₁ NO
IX	CH ₃ C ₆ H ₅	H	H	45,0	132—134/2	1,5240	0,9977	C ₁₅ H ₂₃ NO
X	CH ₃	C ₆ H ₅	H	51,1	83—86/3	1,4590	0,9828	C ₁₁ H ₂₃ NO
XI	CH ₃	C ₄ H ₉	H	41,3	86—89/1	1,4565	0,9876	C ₁₃ H ₂₅ NO
XII	CH ₃	C ₆ H ₅	H	43,3	93—95/1	1,4630	0,9337	C ₁₅ H ₂₃ NO
XIII	C ₆ H ₅	H	CH ₃ CO	86,6	119	—	—	C ₁₆ H ₂₃ NO ₂
XIV	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅ CO	90,2	94	—	—	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂
XV	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅ CO	76,3	152	—	—	C ₂₀ H ₂₅ NO ₂

Таблица 2

А н а л и з. %						О к с а л а т		
С		Н		N		т. пл., °C	N, %	
найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено
68,44	68,78	12,04	12,10	8,20	8,91	95—96	5,20	5,66
71,94	72,36	12,10	12,56	7,81	7,03	178—179	5,12	4,84
76,06	76,71	9,30	9,59	6,39	6,83	78—79,5	5,80	4,89
76,84	77,03	9,60	9,83	6,35	6,00	138	4,84	4,33
71,19	71,34	12,49	12,43	7,42	7,51	97,5—99 пикрат	13,85	13,55
73,47	73,93	12,14	11,84	6,93	6,63	93	4,90	4,62
76,64	77,03	10,73	9,93	6,26	6,00	159	4,63	4,33
74,05	73,53	8,30	8,82	5,89	5,36	—	—	—
74,70	74,18	8,95	9,10	5,40	5,10	—	—	—
78,18	78,01	7,12	7,73	3,86	4,32	—	—	—

2,2-Диметил-4-(N-фенил-N-ациламино)метилтетрагидропиран (XIII—XV). Смесь 0,018 моля амина VI и 0,009 моля хлорангидридов кислот нагревается в 30 мл абсолютного бензола в течение 5 час., охлаждается, промывается 5% раствором соляной кислоты и водой, высушивается над сернокислым магнием. После отгонки бензола выпадают белые кристаллы, которые затем перекристаллизовываются из бензола (табл. 2).

Оксим 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (XVI). 40 г сернокислого гидроксилamina растворяется в минимальном количестве воды, добавляется 6,5 г (0,045 моля) альдегида I и осторожно нейтрализуется карбонатом натрия в течение 5 час. Раствор экстрагируется эфиром, эфирный экстракт высушивается над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняется в вакууме. Получается 4,1 г (57,8%) оксима XVI с т. кип. 108—110°/4 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: С 61,35; Н 10,06; 8,50. $C_8H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 61,15; Н 9,55; N 8,92.

Гидразон и азин 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (XVII—XVIII). а) Смесь 7 г (0,05 моля) альдегида I и 6,8 г (0,1 моля) гидрата гидразина оставляется на ночь, затем нагревается при 90—95° в течение 3 час., экстрагируется эфиром, эфирный экстракт высушивается над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняется в вакууме. Получается 2,4 г (31,6%) гидразона XVII с т. кип. 89—92°/4 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,0012; MR_D найдено 43,03, вычислено 44,59. Найдено %: С 62,10; Н 10,59; N 17,96. $C_8H_{16}N_2O$. Вычислено %: С 61,54; Н 10,26; N 18,23. 2,6 г (19,0%) азина XVIII с т. кип. 135—140°/6 мм; n_D^{20} 1,4920. Найдено %: С 67,70; Н 10,46; N 10,09. $C_{16}H_{28}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 10,0; N 10,0.

б) Из 7 г (0,05 моля) альдегида I и 3,4 г (0,05 моля) гидразин-гидрата в тех же условиях получается 0,8 г (10,5%) гидразона XVII с т. кип. 89—92°/4 мм, n_D^{20} 1,4640 и 4,3 г (31,3%) азина XVIII с т. кип. 135—140°/6 мм, n_D^{20} 1,4920.

2,2-Диметил-4-аминометилтетрагидропиран (XIX). а) 3,5 г (0,02 моля) оксима XVI растворяется в 15 мл сухого эфира и добавляется к 1,1 г (0,03 моля) эфирного раствора алюмогидрида лития. После обработки аналогично VI—IX получается 1,1 г (44,5%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,9834; MR_D найдено 40,68, вычислено 42,00. Найдено %: С 67,08; Н 10,94; N 9,42. $C_8H_{17}NO$. Вычислено %: С 67,13; Н 11,18; N 9,86. Оксалат плавится при 216—217°. Найдено %: N 6,62. $C_8H_{17}NO \cdot H_2C_2O_4$. Вычислено %: N 5,99.

б) Из смеси 7 г (0,05 моля) альдегида I, 5 мл воды, 2,8 г аммиака и 1 г никелевого катализатора Ренея по [2] при гидрировании получается 2,9 г (41,4%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм; n_D^{20} 1,4590. Оксалат плавится при 216—217°.

При гидрировании 2,5 г (0,016 моля) гидразона XVII 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития получается 1,4 г (60,9%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм; n_D^{20} 1,4585. Оксалат плавится при 216—217°.

в) При гидрировании 4,4 г (0,07 моля) гидразона на никелевом катализаторе Реня в спирте получается 2,9 г (72,2%) амина XIX с т. кип. 80—82°/5 мм, n_D^{20} 1,4590. Оксалат плавится при 216—217°.

Аналогичные результаты получены при гидрировании на платиновом катализаторе.

1,2-Ди(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)гидразин (XX). а) При гидрировании 2 г (0,008 моля) азина XVIII 1,1 г (0,03 моля) алюмогидрида лития получается 1,2 г (60,0%) гидразина XX с т. кип. 127—130°/3 мм, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: С 76,42; Н 12,48; N 11,40. $C_{16}H_{32}N_2O_2$. Вычислено %: С 76,12; Н 12,78; N 11,10. Оксалат т. пл. 159°. Найдено %: N 8,39. $C_{16}H_{32}N_2O_2 \cdot H_2C_2O_4$. Вычислено %: N 8,18.

б) При гидрировании 1,9 г (0,007 моля) азина XVIII на Pt катализаторе в спирте получается 1,8 г (94,7%) гидразина XX с т. кип. 130°/3 мм, n_D^{20} 1,4810. Оксалат плавится при 159° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с вышеописанным образцом.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵԿՏՐԱԶԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված 2,2-դիմեթիլ-տետրահիդրոպիրանի մի քանի 4-տեղակալված ածինաածանցյալների ստացումը:

Այդ նյութերի սինթեզում ելանյութ է հանդիսացել 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանը:

SOME TRANSFORMATIONS OF 2,2-DIMETHYL-4-FORMYL-TETRAHYDROPYRANE

A. S. NORAVIAN, E. S. SARKISSIAN and S. A. VARTANIAN

The preparation of some 4-substituted aminoderivatives of 2,2-dimethyltetrahydropyrane is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 24, 182 (1971).
2. А. С. Норавян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж. (в печати).

СИНТЕЗ 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛТЕТРАГИДРОПИРАНО- (4,3-b) ПИРИДИНА и 5,8-ДИМЕТИЛ-2- ФЕНИЛТЕТРАГИДРОТИОПИРАНО-(4,3-b)ПИРИДИНА

М. Р. БАРХУДАРЯН, Д. О. САПОНДЖЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 3 IV 1972

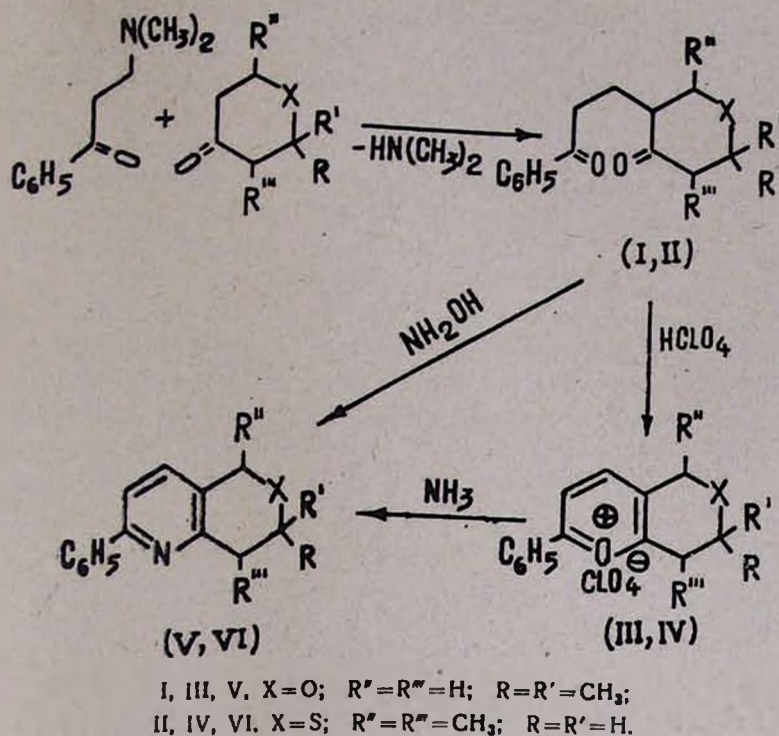
По методу Робинсона синтезированы 1,5-дикетоны (I, II), которые действием гидроксиламина превращены в конденсированные производные пиридина (V, VI).
 Библ. ссылок 6.

В течение последних лет опубликованы многочисленные работы по синтезу и превращениям 1,5-дикетонов, т. к. они являются хорошими исходными веществами для получения шестичленных гетероциклических соединений, содержащих азот, кислород и серу [1,2].

С целью получения конденсированных пиридинов с тетрагидропирановым и тетрагидротииопирановым кольцами и изучения их биологической активности β-диметиламинопропиофенон конденсирован по методу Робинсона [3] с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном и 2,5-диметилтетрагидротииопиран-4-оном. Получены 2,2-диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (I) и 2,5-диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидротииопиран-4-он (II). Последние, взаимодействуя в этиловом спирте с гидрохлоридом гидроксиламина, образуют соответственно 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-b)пиридин (V) и 5,8-диметил-2-фенилтетрагидротииопирано-(4,3-b)пиридин (VI).

С целью идентификации полученных соединений V, VI нами был проведен их встречный синтез взаимодействием соответствующих пирилиевых солей III, IV с аммиаком, показавший идентичность веществ, полученных обоими способами. Необходимые пирилиевые соли были получены взаимодействием I и II в трет-бутиловом спирте с 70% хлорной кислотой.

Строение полученных веществ подтверждено данными ИК спектров и элементным анализом.



Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (I). Смесь 17,7 г (0,1 моля) β-диметиламинопропиофенона [4], 25,6 г (0,2 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она [5] и небольшого количества пирогаллола нагревалась с обратным холодильником при 190—195° в течение 3 час. После удаления из реакционной смеси в слабом вакууме избытка 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она остаток разгонялся при 2 мм. Получено 28 г бесцветного вязкого продукта с т. кип. 160—165°, кристаллизующегося при добавлении петролейного эфира. Выход чистого продукта 25,0 г (95,0%), т. пл. 62—63°. Найдено %: С 76,65; Н 7,89. С₆H₁₉O₃. Вычислено %: С 76,77; Н 8,05. ИК спектр (см⁻¹): 1089 с. (С—О—С); 740 ср., 810 сл., 1590 ср., 3025 сл. (бенз. кольцо); 1760 с. (арилкетон); 1705 с. (С=О).

2,5-Диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-он (II). Смесь 3,55 г (25 ммоль) 2,5-диметилтетрагидропиран-4-она [6], 4,42 г (25 ммоль) β-диметиламинопропиофенона и незначительного количества пирогаллола нагревалась с обратным холодильником при 200—205° в течение 3 час. После охлаждения до комнатной температуры растворялась в 50 мл абс. эфира и при постепенном перемешивании выливалась в 500 мл петр. эфира. Раствор декантировался со смолы и оставлялся на 3—4 дня при комнатной температуре. На следующий день выпавшие кри-

сталлы отфильтровывались. Выделено 4,7 г (68%) продукта в виде игольчатых кристаллов. Найдено %: С 70,03; Н 7,64; S 11,64. $C_{16}H_{19}O_2S$. Вычислено %: С 69,54; Н 7,44; S 11,42. ИК спектр ($см^{-1}$): 695 ср. (C—S—C); 747 ср., 810 сл., 1600 сл., 3035 сл. (бенз. кольцо) 1760 с. (арилкетон); 1710 с. (C=O).

Перхлорат 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-б)пирилия (III). К раствору 2,6 г (10 ммоль) 2,2-диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-она (I) в 100 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении льдом по каплям прибавлялась заранее приготовленная смесь 5 мл уксусного ангидрида и 1 мл 70% хлорной кислоты. При стоянии выпадали красно-коричневые кристаллы, которые отфильтровывались и сушились. Получено 2 г (58,0%) пирилиевого соли III, разлагающейся при плавлении, начиная с 130°. Найдено %: С 56,57; Н 5,76; Cl 10,33. $C_{16}H_{19}O_6Cl$. Вычислено %: С 56,00; Н 5,03; Cl 10,41. ИК спектр ($см^{-1}$): 1090 с., (C—O—C), 1610 шир. (пирилиевый катион); 1100 шир., 625 с. (ClO_4^-); 740 ср., 810 сл., 3020 (бенз. кольцо).

Перхлорат 5,8-диметил-2-фенилтетрагидротиипирано(4,3-б)пирилия (IV). Аналогично из 2,96 г (10 ммоль) 2,5-диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидротиипиран-4-она (II) в 100 мл абс. эфира, смеси 5 мл уксусного ангидрида и 1 мл 70% хлорной кислоты получено 2,4 г (67,0%) пирилиевого соли IV, разлагающейся при плавлении, начиная с 138—140°. Найдено %: С 53,50; Н 5,41; S 8,93; Cl 9,44. $C_{16}H_{19}O_5SCl$. Вычислено %: 53,86; Н 4,80; S 8,99; Cl 9,94. ИК спектр ($см^{-1}$): 595 ср. (C—S—C); 625 с., 1100 шир. (ClO_4^-), 740 ср., 810 сл., 3035 сл. (бенз. кольцо); 1615 шир. (пирилиевый катион).

7,7-Диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-б)пиридин (V). а) Суспензия 1,7 г (5 ммоль) перхлората 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3-б)пирилия (III) в 20 мл абс. трет-бутилового спирта нагревалась до кипения при пропускании тока сухого аммиака. Соль пирилия переходила в раствор. Через 30 мин. выпавшая NH_4ClO_4 отфильтровывалась, к фильтрату добавлялось небольшое количество воды до появления мутн. Выпадающие через некоторое время белые блестящие кристаллы отфильтровывались и сушились. Получено 0,71 г (55,3%) продукта V.

б) Смесь 50 мл этилового спирта, 2,5 г (10 ммоль) 2,2-диметил-5-β-бензоилэтилтетрагидропиран-4-она (I) и 1,46 г (21 ммоль) солянокислого гидроксилamina при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение часа. После удаления 2/3 части этилового спирта реакционная смесь выливалась в 5-кратный объем ледяной воды и подщелачивалась. Через несколько дней появились белые блестящие кристаллы. После отфильтровывания и высушивания получено 2,15 г (90,0%) V, т. пл. 97—97,5°. Найдено %: С 80,63; Н 7,72; N 6,05. $C_{16}H_{17}ON$. Вычислено %: С 80,30; Н 7,16; N 5,85. ИК спектр ($см^{-1}$): 1090 (C—O—C), 740 ср., 810 сл., 1590 ср. и 3025 сл. (бенз. кольцо), 1035 ср. 1205 ср., 1430 ср., 1500 сл., 1570 сл., (пиридин. кольцо). Совершенно отсутствуют характерные частоты C=O, C=O (сопряж.) и OH-группы.

Т. пл. пикрата 186—187° (из спирта). Т. пл. веществ, полученных обоими способами, и их пикратов депрессии не дает.

5,8-Диметил-2-фенилтетрагидротииопирано(4,3-б)пиридин (VI). а) Аналогично из 1,78 г (ммоля) перхлората 5,8-диметилтетрагидротииопирано(4,3-б)пиридия (IV) в 20 мл абс. трет-бутилового спирта получено 0,64 г (49,8%) пиридина VI.

б) Из 2,96 г (10 ммоля) 2,5-диметил-3-β-бензоилэтилтетрагидротииопиран-4-она и 1,46 г (21 ммоля) солянокислого гидроксиламина в 50 мл этилового спирта получено 1,82 г (71,4%) пиридина VI, т. пл. 56—58°. Найдено %: С 75,72; Н 6,87; N 5,34; S 13,55. C₁₆H₁₇NS. Вычислено %: С 75,25; Н 6,71; N 5,49; S 12,56. ИК спектр (см⁻¹): 700 ср., 740 ср., 810 сл., 1600 ср и 3035 сл. (бенз. кольцо) 1038 ср., 1205 ср., 1430 ср., 1500 ср. (пиридин. кольцо). Совершенно отсутствуют характерные частоты C=O, C=O (сопряж.) и OH-группы. Т. пл. пикрата 183—185° (из спирта). Т. пл. веществ, полученных обоими способами, и их пикратов депрессии не дает.

7,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՖԵՆԻԼՏԵԿՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԻՆԱ(4,3-Բ)ՊԻՐԻԴԻՆԻ
ԵՎ 5,8-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՖԵՆԻԼՏԵԿՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐՈՊԻՐԻՆԱ(4,3-Բ)ՊԻՐԻԴԻՆԻ
ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Ռ. ԲԱՐԿՈՒԴԱՐԻԱՆ, Դ. Օ. ՍԱՊՈՆՋԻԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

β-Դիմեթիլամինոպրոփենոնը Ռոբինսոնի եղանակով կոնդենսված է 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ի և 2,5-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրանոն-4-ի հետ. ստացված են համապատասխան 1,5-դիկետոններ (I, II), որոնք հիդրոքսիլամինի հետ առաջացնում են կոնդենսված պիրիդինի ածանցյալներ (V, VI), որոնց կառուցվածքը հաստատված է հանդիպական սինթեզով և իՎ սպեկտրների տվյալներով:

SYNTHESIS OF 7,7-DIMETHYL-2-PHENYLTETRAHYDROPYRANO-(4,3-b) PHYRIDINE AND 5,8-DIMETHYL-2-PHENYLTETRAHYDROTIOPIRANO(4,3-b)PYRIDINE

M. R. BARKHOUDARIAN, D. O. SAPONJIAN and S. H. VARTANIAN

β-Dimethylaminopropiophenone has been condensed with 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one by Robinsons and the corresponding 1,5-diketones (I) and (II) are obtained, which produce condensed pyridine derivatives (V) and (VI) with hydroxylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Высоцкий, М. Н. Тиличенко, ДАН СССР, ОХН, 119, 1162 (1958); ХГС, 1971, 299 и 376; В. А. Каминский, С. Н. Тиличенко, ЖОрХ, 5, 186 (1969); ХГС, 1971, 1149.

2. В. Н. Хорченко, В. И. Клейманова, А. Р. Якорева, ХГС, 1970, 900.
3. Э. Д. Бергман, Д. Гинзбург, Р. Паппо, «Органические реакции», сб. 10, Изд. ИЛ, М., 1963, стр. 221.
4. Вейганд-Хильгетаг, «Методы эксперимента в органической химии», Изд. «Химия», М., 1968, стр. 785.
5. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
6. И. Н. Назаров, А. Н. Кузнецова, И. А. Гулович, ЖОХ, 19, 2148 (1949).

УДК 547.752+547.834.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLIV. СТЕРЕОХИМИЯ 3,12b-ДИМЕТИЛ-9-МЕТОКСИ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ОКТАГИДРОИНДОЛО(2,3-a)ХИНОЛИЗИНА

Ф. Р. ШИРОЯН, В. Т. АВЕЛЯН и Л. В. ХАЖАКЯН

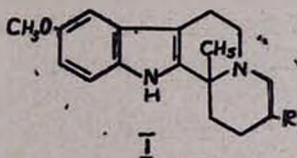
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 II 1973

Стеремеры синтезированных ранее 3,12b-диметил-9-метокси-1,2,3,4,6,7,12,12b-октагидроиндоло(2,3-a)хинолизина разделены ТСХ и методом определения скоростей образования йодметилатов; изучена их стереохимия.

Библ. ссылок 2.

В предыдущем сообщении [1] описан ряд оснований индоло-(2,3-a)-хинолизидинового строения общей формулы I.



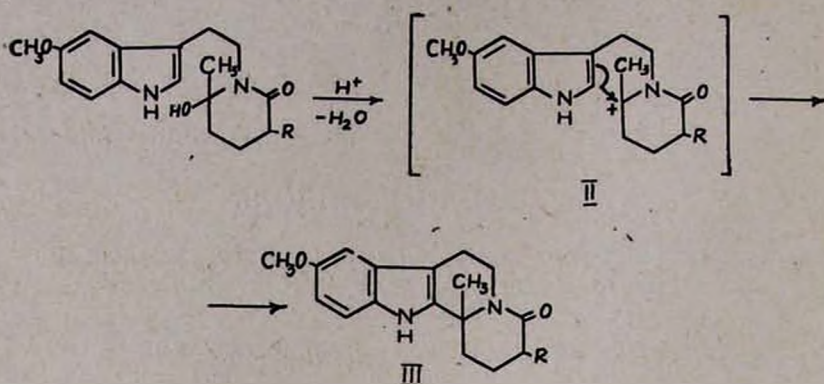
I

Тогда же было установлено, что эти соединения, содержащие в молекуле два асимметрических атома углерода, образуются в виде двух стереомеров; ГЖХ было определено соотношение стереомеров соединения I с $R=CH_3$, равное 67 и 33%.

В настоящем сообщении излагаются результаты детального изучения стереохимии оснований I на примере соединения с $R=CH_3$.

Ранее было установлено, что при ТСХ этого основания на окиси алюминия изомеры проявляются при R_f 0,41 и 0,64. Это различие позволило провести препаративное разделение изомеров в тех же условиях; при разделении 0,7 г смеси удалось получить отдельные изомеры в количестве 0,367 г (R_f 0,40) и 0,235 г (R_f 0,64).

Образование изомеров в соизмеримых количествах указывает, что в ключевой стадии синтеза оснований I замыкание кольца C при получении тетрациклических лактамов III [1] имеет место внутримолекулярная S_N1 реакция, происходящая через образование карбониевого иона II.

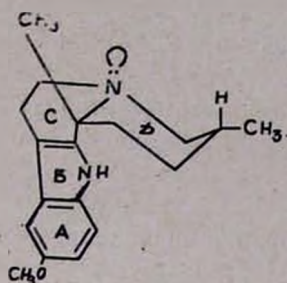
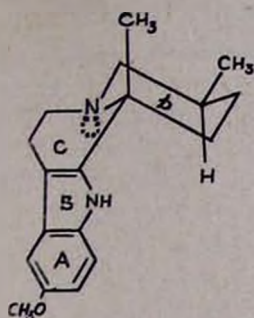


В ИК спектре изомера с R_1 0,64 были обнаружены «больмановские» полосы поглощения, указывающие на наличие *транс*-сочленения в хинолизидиновом фрагменте молекулы; в спектре же изомера с R_1 0,40 эти полосы отсутствуют, что указывает на *цис*-сочленение колец C и D.

Конформация метильной группы в положении 3 обоих изомеров была определена по методу Шамма и сотрудников [2] путем электрохимического определения скорости образования йодметилатов. Установлено, что изомер с R_1 0,64 образует йодметилат в полтора раза быстрее другого изомера. Поскольку это различие в скоростях значительно меньше различий, обнаруженных Шамма и сотрудниками в ряду йохимбиновых и гетеройохимбиновых алкалоидов нормального и *алло*-строения, было сделано заключение, что в обоих изомерах метильная группа в положении 3 связана экваториально. Если допустить, что эта метильная группа в обоих основаниях связана аксиально, то для изомера с R_1 0,40 придется принять совершенно неблагоприятное пространственное строение с *цис*-сочленением хинолизидинового ядра и аксиальной метильной группой в положении 3; такое соединение неминуемо приняло бы более благоприятную конформацию с *транс*-сочленением колец C/D и с экваториальной метильной группой. Из этого следует, что в изомере с *транс*-сочленением колец C и D метильные группы при C—3 и C—12b находятся в *цис*-положении, между тем как в изомере с *цис*-сочленением тех же колец метильные группы находятся в *транс*-положении.

Таким образом, пространственное строение обоих изомеров должно быть представлено следующими конформационными формулами.

Указанное в формулах строение обоих изомеров подтверждается и их ПМР спектрами; в обоих спектрах дублеты метильных групп при C—3 совпадают.



Сигнал ангулярной метильной группы в спектре изомера с *транс*-сочлещением колец C/D представлен синглетом при 1,38 м. д., между тем как сигнал ангулярной метильной группы в спектре другого изомера имеет вид триплета в области 1,19—1,65 м. д. Рассмотрение молекулярной модели этого изомера позволяет расщепление этого сигнала объяснить пространственной близостью метильной группы к аксиальным атомам водорода при C—2 и C—4 углеродных атомах. По-видимому, *цис*-расположением экваториально связанной ангулярной метильной группы и свободной электронной пары азота объясняется и меньшая скорость образования йодметилата этого изомера.

Рассмотрение молекулярной модели другой возможной *цис*-конфигурации с экваториальной связью C⁶—N и аксиальной C—12a—C—12b по отношению к кольцу D показало, что в этой конформации имеются взаимодействия аксиальных водородов при C—4 и C—7, экваториального водорода при C—1 с водородом при пиррольном атоме азота и ангулярной метильной группы с аксиальным водородом при C—6.

Экспериментальная часть

Препаративное разделение смеси изомеров (I, R=CH₃). На стеклянную пластинку размером 24×18 см, покрытую слоем окиси алюминия II ст. активности, наносился бензольный раствор аналитически чистого образца I (R=CH₃) [1] в виде плотно прилегающих друг к другу капель в 2—3 см от края пластинки. Последняя помещалась в хроматографическую камеру, заранее насыщенную парами смеси растворителей бензол—эфир в соотношении 10:5. После элюирования пластинка сушилась на воздухе в течение 30—40 мин. и с края проявлялась парами йода; изомеры обнаруживались в виде четко разделенных пятен.

Соответствующий слой адсорбента переносился в воронку с пористой насадкой и промывался несколько раз абс. ацетоном. Ацетон упаривался в вакууме и остаток кристаллизовывался при стоянии в вакууме в течение суток. Из 0,7 г диастереомерной смеси выделено 0,367 г *транс*-изомера* с $R_f = 0,40$ и т. пл. 86—88° и 0,235 г *цис*-изомера* с $R_f = 0,66$ и т. пл. 116—118°.

* Имеется ввиду взаимное расположение двух метильных групп в кольце D.

Определение констант скорости образования йодметилатов. К раствору 0,0205 г каждого изомера в 25 мл ацетонитрила, помещенному в сосуд для измерения электропроводности с двумя платинированными электродами, термостатированному при 25°, прибавлялся 500-кратный избыток свежеперегнанного йодистого метила (2,25 мл). Сосуд с испытуемым раствором присоединялся к кондуктометру марки ММ-34, снабженному осциллографическим ноль-индикатором типа ИНО-1.

Измерения проводились через 2 мин. после начала реакции. Два-три замера выполнялись через 1 мин., четыре-пять—через 3 мин. далее делались замеры через каждые 5 мин., до постоянства показаний кондуктометра, указывающих на окончание реакции.

Значение константы скорости образования йодметилата для каждого изомера получено графическим путем по тангенсу угла наклона к оси t на графике

$$\lg\left(\frac{1}{R_{\infty}} - \frac{1}{R_t}\right) = f(t),$$

где R_t — сопротивление раствора в данный момент, R_{∞} — сопротивление раствора, соответствующее концу реакции.

Для изомеров I получены следующие значения констант: $K_{транс} = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$; $K_{цис} = 18,0 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$.

ԻՆԴՈԼԻ ԱՍԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XLIV. 3,12b-ԴԻՄԵԹԻԼ-9-ՄԵԹՕԲՍԻ-1,2,3,4,6,7,12,12b-ՕԿՏԱԻԴՐՈԼՈԼ(2,3-a) ՔԻՆՈԼԻԶԻՆԻ ՏԱՐԱԾԱՔԻՄԻԱՆ

Յ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ, Վ. Տ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ

3,12b-ԴԻՄԵԹԻԼ-9-ՄԵԹՕԲՍԻ-1,2,3,4,6,7,12,12b-օկտահիդրոլինդոլ(2,3-a) քինոլիզինի առերեոմերները բաժանված են նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայով. Յոդմեթիլատների առաջացման արագության որոշման մեթոդով ուսումնասիրված է նրանց տարածաքիմիան:

INDOLE DERIVATIVES

XLIV. STEREOCHEMISTRY OF 3,12b-DIMETHYL-9-METHOXY-1,2,3,4,6,7,12,12b-OCTAHYDROINDOLO(2,3-a)QUINOLIZINE

F. R. SHIROYAN, V. T. AVETIAN and L. V. KHAZHAKIAN

The stereomers of previously synthesised 3,12b-dimethyl-9-methoxy-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindolo(2,3-a)quinolizine have been separated by TLC and their stereochemistry studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Р. Широян, В. Т. Аветян, А. Г. Толмаян, Арм. хим. ж., 26, 1147 (1973).
2. M. Shamma, J. B. Moss, J. Am. Chem. Soc., 83, 5038 (1961).

УДК 661.185.233

О РАСЩЕПЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. А. ХАЧАТРЯН, А. А. СИМОНЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 I 1973

Получены экспериментальные данные в пользу того, что водно-щелочное расщепление трифенил- и метилдифенилфосфониевых солей с аллильной группой сопровождается прототропной изомеризацией. Установлено, что склонность аллильной группы фосфониевой соли к прототропной изомеризации в высшей степени зависит от строения остальных групп фосфониевого комплекса.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что трифенилфосфониевые соли, содержащие кротильную или γ,γ -диметилаллильную группу, расщепляются под действием водной щелочи с исключительным образованием окиси трифенилфосфина и смеси соответствующих изомерных алкенов [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучалось водно-щелочное расщепление бромистого трифенилаллилфосфония. На основании вышесказанного при расщеплении этой соли также следовало ожидать исключительного образования алкена, тем более, что анионная подвижность аллильной группы больше, чем у кротильной и γ,γ -диметилаллильной групп. Результаты оказались неожиданными. Расщепление названной соли привело к образованию 54% бензола и 13% пропилена.

Следует отметить, что Мейзенгеймером и др. [2] было исследовано расщепление гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. Согласно утверждению авторов, при этом имело место образование исключительно окиси дифенилметилфосфина и пропилена.

Причины неожиданного поведения соли трифенилаллилфосфония и расхождения наших результатов с результатами, полученными Мейзенгеймером и др., по-видимому, следовало искать в том, что исходная четвертичная фосфониевая соль в применяемых нами более жестких условиях до расщепления подвергается прототропной изомеризации с промежуточным образованием соли с пропенильной группой, в которой не-предельная группа, по сравнению с фенильной, имеет значительно меньшую анионную подвижность.

В пользу этого предположения говорят имеющиеся в литературе данные о том, что бромистый трифенилаллилфосфоний при нагревании в ди-

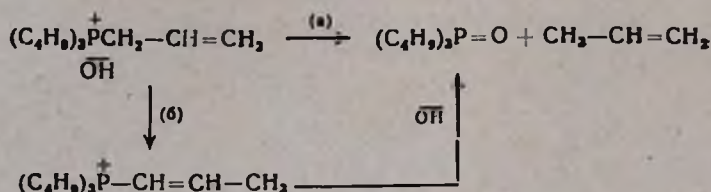
метилформамиде в течение 2 час. полностью изомеризуется в соль с пропенильной группой [3].

Альтернативное объяснение заключалось в изменении одного из радикалов фосфониевого комплекса при переходе от соли трифенилаллилфосфония к соли, изучаемой вышеуказанными авторами.

Для выяснения этого вопроса нами было проведено расщепление гидроокиси трифенилаллилфосфония и повторен опыт Мейзенгеймера по расщеплению гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. В обоих случаях была получена смесь пропилена и бензола в примерно равном соотношении.

Полученные данные свидетельствуют, по-видимому, о том, что как водно-щелочное расщепление фосфониевых солей, так и расщепление оснований с аллильной группой сопровождается в значительной степени изомеризацией аллильной группы.

Как и следовало ожидать, расщепление гидроокиси трибутилаллилфосфония привело к исключительному образованию пропилена и окиси трибутилфосфина, могущих образоваться как из исходной четвертичной фосфониевой соли, так и из продукта ее прототропной изомеризации под действием щелочи.



Интересно отметить, что в условиях изомеризации бромистого трифенилаллилфосфония, т. е. при нагревании в диметилформамиде, бромистый трибутилаллилфосфоний остается без изменений. В ИК спектре сохраняются частоты, характерные для незамещенной винильной группы ($960, 1630 \text{ см}^{-1}$), и не появляются частоты, присущие двойной связи в α -положении к атому фосфора.

В аналогичных условиях хлористые соли дифенилбензилаллил- и дифенил- γ, γ -диметилаллилаллилфосфония подвергаются изомеризации намного медленнее соли трифенилаллилфосфония. Согласно данным ИК спектров, даже после 48 час. нагревания этих солей в диметилформамиде значительная часть их остается без изменений. В спектрах наряду с поглощением в области 1620 см^{-1} ($\text{>P}^+\text{—CH=CH—CH}_3$) все еще наблюдается интенсивное поглощение в области незамещенной винильной группы ($960, 1636 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом установлено, что склонность аллильной группы к прототропной изомеризации в значительной степени зависит от строения остальных групп фосфониевого комплекса.

Экспериментальная часть

Все четвертичные фосфониевые соли получены по прописи для бромистого трифенилаллилфосфония [3]. Чистота и индивидуальность продуктов доказана с помощью ГЖХ.

Водно-щелочное расщепление бромистого трифенилаллилфосфония. Смесь 24,9 г (0,065 моля) соли и 7,5 г (0,130 моля) едкого кали в 22,5 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлаждаемым ледяной водой и газометром. Расщепление проводилось в условиях перегонки бесфосфорных продуктов с водой при температуре реакционной смеси 105—110°. В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды и от реакционной смеси отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника был отделен, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 2,7 г (53,6%) бензола с т. кип. 76—78°/680 мм, n_D^{20} 1,5016 и 216 мл (12,8%) пропилена.

Расщепление гидроокиси трифенилаллилфосфония проводилось в условиях, описанных в [2]. К раствору 29,6 г (0,077 моля) соли, находящейся в колбе с нисходящим холодильником, присоединенным к газометру, добавлена суспензия окиси серебра, приготовленная из 19 г (0,112 моля) азотнокислого серебра. Реакционная смесь нагревалась при 100° до прекращения выделения газа и перегонки маслянистых капель. Верхний слой перегона был отделен, высушен и перегнан. Получено 2,3 г (38,3%) бензола с т. кип. 76°/680 мм. Чистота бензола установлена с помощью ГЖХ. За время расщепления в газометре собралось 415 мл (20,7% в пересчете на нормальные условия) пропилена.

Расщепление гидроокиси дифенилметилаллилфосфония. Аналогично из 6,1 г (0,019 моля) соли и 4,6 г (0,027 моля) азотнокислого серебра, получено 0,5 г (35%) бензола и 115 мл (23,2%) пропилена.

Расщепление гидроокиси трибутилаллилфосфония. Опыт проводился аналогично предыдущему с той лишь разницей, что расщепление происходило значительно труднее, и к концу температуру реакционной смеси пришлось довести до 200°. Взято 8,5 г (0,026 моля) соли и 6,4 г (0,038 моля) азотнокислого серебра. После окончания расщепления остаток в реакционной колбе был тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен и перегнан. Получено 2,9 г (52,5%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 150—152°/2—3 мм. Найдено %: С 66,02; Н 12,01. $C_{12}H_{27}PO$. Вычислено %: С 66,10; Н 12,38.

За время расщепления в газометре собралось 300 мл (44,3% в пересчете на нормальные условия) пропилена.

Изомеризация хлористого дифенил- γ, γ -диметилаллилаллилфосфония. Раствор 1,8 г (0,005 моля) исходной соли в 4 мл диметилформамида нагревался при 100° в колбе с обратным холодильником в течение 48 час. После удаления растворителя остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли остался без изменения. До нагревания най-

дено %: $\overline{\text{Cl}}$ 10,72. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{PCl}$. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 10,74. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1595, 1636 и 1660 см^{-1} . После нагревания найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 10,65. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620, 1636 и 1668 см^{-1} .

Изомеризация бромистого дифенилаллилбензилфосфония. Опыт проводился аналогично предыдущему. Вес соли не изменился. До нагревания найдено %: Br 20,30. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено %: Br 20,15. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620 и 1638 см^{-1} . После нагревания найдено %: Br 19,98. ИК спектр: поглощение в областях 960, 1600, 1620 и 1638 см^{-1} .

ԱԼԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂՆՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Գ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Նախկինում հեղինակները ցույց էին տվել, որ կրոտիլ կամ γ,γ -դիմեթիլալիլ խումբ պարունակող աղերը տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերը հիմքի ջրային լուծույթի ազդմամբ ճեղքվում են, առաջացնելով իզոմեր ալկենների խառնուրդ և տրիֆենիլֆոսֆինօքսիդ:

Ներկա աշխատանքում ստացված փորձնական տվյալները խոսում են հոգուտ այն բանի, որ ալիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և դիֆենիլմեթիլֆոսֆոնիումային աղի ջրահիմնային ճեղքմանն ուղեկցում է պրոտոտրոպ իզոմերացում:

Հաստատված է, որ ֆոսֆոնիումային աղի ալիլ խմբի պրոտոտրոպային իզոմերացման հակվածությունը կախված է ֆոսֆոնիումային կոմպլեքսի մյուս խմբերի կառուցվածքից:

ON THE CLEAVAGE OF SOME PHOSPHONIUM COMPOUNDS CONTAINING ON ALLYL GROUP

R. A. KHACHATRIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN, A. A. SIMONIAN and
M. G. INJIKIAN

Experimental evidence has been obtained which indicates that alkaline cleavage of triphenyl- and methyldiphenyl-phosphonium salts with an allyl group is accompanied with a prototropic isomerization.

It has been established, that the ability of the allyl group of the phosphonium salt for prototropic isomerization is greatly dependent of the structure of other groups present in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, А. А. Симонян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 1030 (1973).
2. J. Mellsenheimer, J. Casper, M. Hörting, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Sonruel, Sieb. Ann., 449, 213 (1926).
3. J. J. Brophy, K. L. Freeman, M. J. Gallagher, J. Chem. Soc., 1968, 2761.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИНАТРИЕВОЙ
СОЛИ АДЕНОЗИНТРИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. Г. МАНУСАДЖЯН

Второй Московский ордена Ленина государственный медицинский
институт им. Н. И. Пирогова

Поступило 17 V 1972

В настоящей работе изложены результаты масс-спектрометрического анализа динатриевой соли аденозинтрифосфорной кислоты, проведенного на приборе МИ-1305 с помощью прямого ввода и резервуарным методом [1]. Использовались фармакопейно чистые препараты отечественного производства. Потенциал ионизации 70 в.

Результаты и их обсуждение

Масс-спектрометрия АТФ представляет интерес в плане возможности идентификации этого соединения в биологических смесях и в изучении его физико-химических свойств.

Динатриевая соль АТФ представляет собой комплексное соединение, поэтому характер масс-спектров может дать информацию о его устойчивости при сублимации в высоком вакууме при различных температурах. Соль выделялась из водного раствора путем лиофильной сушки или в сушильном шкафу при комнатной и повышенной (+50°) температурах. В последнем случае образовывался красноватый остаток. Кроме того, был проведен масс-спектрометрический анализ путем введения в испаритель источника насыщенного раствора Na_2ATP ; упаривание производилось в самом масс-спектрометре при 100°. На рис. а приведен спектр, снятый после прогрева вещества прямо в источнике. Как видим, даже после одночасового прогрева спектр содержит чрезвычайно диффузные линии в области выше 200 м/е. При проведении анализа при токе эмиссии катодов 1,5 ма, спустя 5—10 мин., они перегорали, при 0,5 ма время жизни катодов удлинялось, однако наблюдались сильная поляризация электродов и дефокусировка ионного пучка. Сильную диффузность линии (рис. а) можно объяснить либо образованием большого ряда метаста-

бильных ионов, либо разложением до сублимации образца соли АТФ. В этом случае анализу подвергаются несколько веществ, т. к. параллельно идут химические реакции на подложке и происходит распад молекул при электронном ударе. Масс-спектр, снятый через час после введения образца, чрезвычайно прост (рис. б): он содержит линии, которые можно отнести к АДФ и АМФ (области 340—350 и 420—430 м/е, соответственно) с очень слабой интенсивностью и регистрирующиеся только на

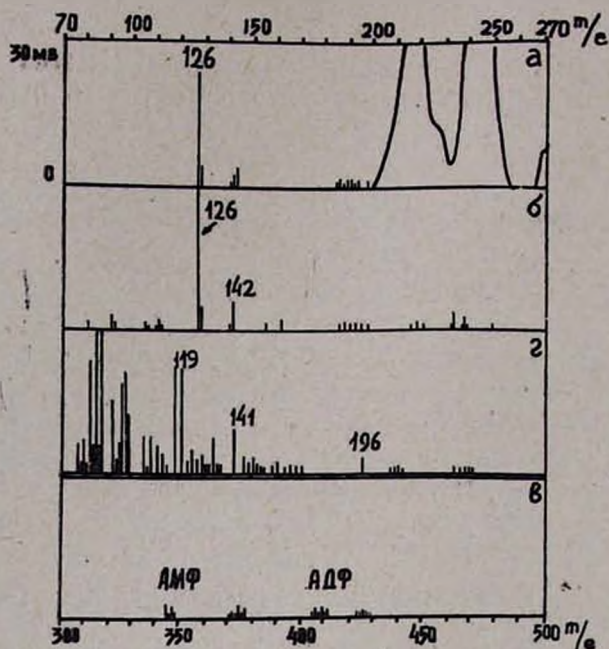
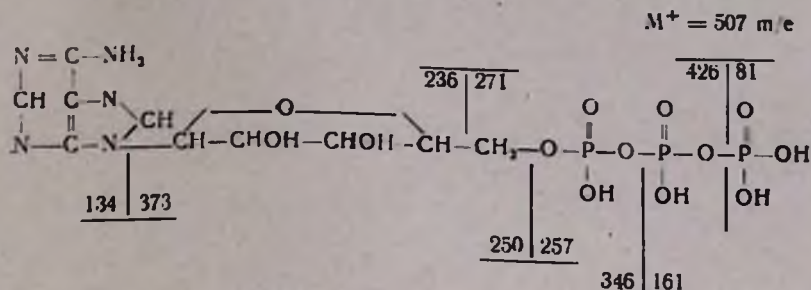


Рис.

первых записях спектра. При дальнейшем прогреве образца (100°) линии выше 200 м/е почти не наблюдаются. Наличие групп пиков на рис. а говорит как о прямом разрыве макроэргической фосфоэфирной связи, так и о наличии протонной перегруппировки с миграцией протонов из фосфорного остатка. При повторении эксперимента масс-спектры устойчивы, но их корреляция с исходной структурой молекулы очень мала. Отщепление аденозила должно было дать ион 134 или 135 м/е, который отсутствует в спектре. Выделение аденозина с м/е 267 ($T_{пл} = 229^\circ$), возможно, имеет место в первое время, но пики перекрываются диффузными линиями при 270 м/е, дающими в последующем очень слабо интенсивные линии (рис. б), также быстро исчезающие из спектров. Интерпретация остальных линий, хотя и возможна (схема), но их слабая интенсивность делает спектр малохарактерным.



Однако ни фрагментацией свободной рибозы, ни распадом аденина, по-видимому, нельзя объяснить интенсивный пик 126 м/е. Быстрое исчезновение всех характерных для АТФ пиков и длительное сохранение линии 126 и 142 м/е позволяют предположить, что их следует интерпретировать как продукты термодеструкции динатриевой соли. Легкость отщепления на подложке пирофосфата, возможно, приводит к образованию соли $\text{Na}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, распад которой дает пирофосфористую кислоту с м/е 126, которая, как известно, получается только в вакууме при нагревании гидратированной соли NaH_2PO_3 , переходящей в соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$. Подобное разложение соли АТФ в нашем случае может происходить в процессе приготовления образца (когда наблюдается покраснение осадка) и при прогреве испарителя. В этом случае вводимое вещество будет представлять собой смесь АТФ (или близкого к нему соединения) и соли первичного фосфорнокислого натрия. При осторожном высушивании раствора $\text{Na}_2\text{АТФ}$ в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре и при прямом вводе вещества получается спектр, представленный на рис. 2. Этот спектр, несмотря на вариацию отдельных пиков, хорошо воспроизводим. Он может служить в аналитических целях при идентификации динатриевой соли АТФ. Распад по α -связи (по отношению к эфирному α -кислороду, схема), возможно, приводит к образованию линии 236 м/е и ее спутников $\pm n\text{H}$, а по связи $\text{N}-\text{C}-\text{k}$ образованию ионов аденина и способствует дальнейшему распаду рибозы. Это дает серию линий ниже 134 м/е. При распаде рибозы в составе аденина возникают осколки выше 134 м/е. Распад АТФ на аденин, рибозу и фосфатный остаток скорее всего происходит на подложке или при высушивании препарата. Во всех случаях мы регистрировали различные продукты деструкции.

При соблюдении условий эксперимента можно получить воспроизводимые результаты, позволяющие идентифицировать соль $\text{Na}_2 \text{АТФ}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. В. Сергеев, В. Г. Манусаджян, Р. Д. Сейфулла, М. М. Мультановский, Арм. хим. ж., 24, 99 (1971).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.12.017+541.123.2

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ:
ВИНИЛПРОПИОНАТ-АЦЕТОН, ВИНИАЦЕТАТ, УКСУСНАЯ КИС-
ЛОТА, ВОДА, ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА

В. К. БОЯДЖЯН, А. П. САЯДЯН, С. С. ОВСЕПЯН и В. А. ДАДОЯН

Ереванский отдел научно-производственного объединения «Пластполимер»

В лабораторных условиях определены и уточнены некоторые физи-ко-химические свойства винилпропионата-ректификата, а также взаимо-действие винилпропионата с компонентами, входящими в состав сырца,—ацетоном, уксусной кислотой, водой и пропионовой кислотой, которое выражено кривыми фазовых равновесий жидкость-пар бинарных смесей. Это имеет практически большое значение при выборе технологической схемы непрерывной ректификации винилпропионата-сырца.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—7554—73 Деп.
от 11 декабря 1973 г.

Рис. 7, библи. ссылок 7.

Поступило 31 III 1972.

УДК 553.61+620.17

ИЗУЧЕНИЕ РЯДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АРАРАТСКОЙ И АВАНСКОЙ ГЛИН

М. А. САРКИСЯН и Ф. Г. ПАЯН

Изучены физико-химические свойства глин Араратского и Аванского месторождений.

Проведен химический анализ, определен процент влажности и потери при прокаливании и рН глин. Найдено, что оба вида глин слабо обладают основными свойствами.

Изучены адсорбционные свойства глин по поглощению из водных растворов метиленовой сини (МС) Cu^{+2} и Pb^{+2} ионов. Для выяснения зависимости адсорбции МС от объема раствора и от времени контакта адсорбента с раствором брали различное количество приливаемого раствора и разное время контактирования. Концентрация раствора МС 0,1 и 0,2%. Были исследованы адсорбционные свойства глин на поглощении Cu^{+2} иона из растворов CuSO_4 и Pb^{+2} иона из растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ различных концентраций.

Найдено, что араратская и аванская глины обладают хорошими адсорбционными свойствами, причем у араратской глины они выражены сильнее, чем у аванской.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Регистрационный номер—7741—73 Деп.
от 26 декабря 1973 г.

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

Поступило 11 XI 1970.

УДК 539.215.2+553.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИН ЮВИНСКОГО, МАКРАВАНКСКОГО, СИСИАНСКОГО И НУРНУССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Ф. Г. ПАЯН, М. А. САРКИСЯН и Г. Г. БАБАЯН

Цель данной работы — определение гранулометрического состава глин Ювинского, Макраванкского, Сисианского и НурнуССкого месторождений.

Гранулометрический состав определялся с помощью оптической плотности глинистых суспензий на лабораторном малогабаритном фотоэлектрическом абсорбциометре ЛМФ-64м.

Этот метод требует небольшой затраты времени, небольшого количества исследуемого вещества, прост в исполнении и практически с достаточной точностью позволяет определить содержание любой фракции.

Для определения степени агрегированности глин глинистую суспензию приготавливали взбалтыванием глины с водой с растворами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Исходя из величин оптической плотности, расчетным путем был определен гранулометрический состав пород.

Оказалось, что все глины обладают достаточно высокой дисперсностью, которая особенно выявляется после применения лептизатора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, что объясняется обменной реакцией между реактивом и обменным комплексом глин, вследствие чего глины переходят в Na-форму, отличающуюся высокой диспергируемостью в воде.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ
Регистрационный номер—7740—73 Деп.
от 26 декабря 1973 г.

Рис. 1, табл. 6, библиограф. ссылок 7.

Поступило 3 X 1971.

УДК 542.952.6+768.2.031

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СИНТЕЗА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

1. ВЛИЯНИЕ РОДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА И ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

М. Н. АРЗУМАНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Центральная лаборатория Ереванского химкомбината им. С. М. Кирова,
 ВНИИПОЛИМЕР

Для изготовления ряда изделий (губчатых резин, специальных плечных материалов и др.) содержание сухого вещества в латексе должно быть не ниже 55—60%. Такие высококонцентрированные (ВК) латексы обычно не удается синтезировать полимеризацией эмульсии 60% содержанием мономера, поскольку при степенях конверсии 20—25% вязкость системы резко увеличивается и процесс становится неуправляемым. Поэтому на практике ВК латексы в основном получают физическими методами концентрирования из латексов средней концентрации (40—45%). С целью выяснения причин резкого роста вязкости полимеризационной системы и разработки рецептур синтеза ВК латексов на базе хлоропрена нами по ходу процесса исследовано влияние рода и концентрации эмульгатора на вязкость полимеризационной системы.

В качестве эмульгаторов использовались: алкилсульфонаты $C_{15}H_{31}SO_3Na$ среднего состава (Е-30, К-30), додецилсульфат натрия (дюпонол АW), некаль, олеат натрия, натриевые соли обычной канифоли (резинат Na) и диспропорционированной канифоли (дрезинат Na). Полимеризация хлоропрена проводилась при 42°. Инициатор — персульфат калия.

Показана возможность синтеза ВК полихлоропренового латекса (сухой остаток 55—60%) непосредственно эмульсионной полимеризацией хлоропрена с применением эмульгаторов Е-30, К-30, резината и дрезината натрия, а также их сочетания. Суммарная концентрация эмульгатора должна быть не более 3% на мономер. Остальные эмульгаторы не привели к удовлетворительным результатам.

Присутствие $NaCl$ (0,2—0,4%) приводит к значительному снижению вязкости полимеризационной системы. В присутствии NH_4OH в системе синтез ВК латексов не удается.

Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ

Регистрационный номер—7525—73 Деп.
 от 7 декабря 1973 г.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Поступило 27 X 1971.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Պորոյկովա Ա. Ի., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մակերևույթի ազդեցությունը հալոգեն- ների ներկայությամբ պրոպանի ֆոտոքիմիական օքսիդացման վրա . . .	3
Պետրոսյան Վ. Պ., Սարինգյուլյան Ռ. Ս. — Անօրգանական ապակիների էլեկտրա- հաղորդականության ջերմային կախման մասին	11

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Բաբայան Հ. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա. — Ռուբրիգիումի, ցե- զիումի և լանտանի բարձր ֆոտոքիմիական պարունակող համակարգի ֆիզիկա- քիմիական ուսումնասիրություն. IV. $Rb_3AlF_6 - Cs_3LaF_6 - Cs_3AlF_6$ եռակի համակարգի մի շարք պոլիթերմիկ կալվածքների հալման զեադրամները	10
Տերմենցյան Զ. Զ., Գալսեյան Գ. Ս. — Հազվագյուտ տարրերի ջրածնազերծ- վածքի վրա: Մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) բաժա- նումը և նույնականացումը օրգանական թթուների և նրանց աղերի լու- ծույթներում	25

Օրգանական բիմիա

Ավետյան Մ. Հ., Մատինյան Օ. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — Դի-(2-բլորալիլ)ամինների սինթեզ	31
Ղազարյան Փ. Ի., Գևորգյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ., Առաքելյան Ա. Ս., Մա- նուկյան Ա. Ա. — Ալկիլաբրեյնոլների քլորալիլումը որպես ախտահարող- պերանների սինթեզի ընդհանուր եղանակ	35
Բաբայան Ա. Թ., Թանմազյան Կ. Մ., Զերեբյան Ա. Հ. — Հեադրոսությունների ամինների և ամինիումային միացությունների բնագավառում: XCIII. Ց-Քլոր-2-Կ-ալկիլդիմեթիլային խումբ պարունակող ամինիումային աղերի ցիկլոցում	43
Ներսիսյան Ա. Ս., Սարգսյան Է. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ- տետրահիդրոպիրանի մի ջանի փոխարկումներ	50
Բարխուդարյան Մ. Ռ., Սապոնցյան Դ. Օ., Վարդանյան Ս. Հ. — 7,7-Դիմեթիլ-2- ֆենիլտետրահիդրոպիրան(4,3-Ն)պիրիդինի և 3,8-դիմեթիլ-2-ֆենիլտե- տրահիդրոպիրան(4,3-Ն)պիրիդինի սինթեզ	56
Շիրոյան Ֆ. Ռ., Ավետյան Վ. Տ., Խաժակյան Լ. Վ. — Ինդուլի ածանցյալներ: XLIV. 3,12-Ն-Դիմեթիլ-9-մեթոքսի-1,2,3,4,6,7,12,12b-օկտահիդրոինդուլ (2,3-ձ)- քինոլինի տարածման քիմիան	61
Խաչատրյան Ռ. Հ., Սիմոնյան Ա. Ա., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իճեկյան Մ. Հ. — Ալիլ խումբ պարունակող մի ջանի ֆոսֆոնիումային աղերի սեղմման մասին	65

Կարճ հաղորդումներ

Մանուսաքյան Վ. Գ. — Ազնոգենֆոսֆորական թթվի երկնաքիմիական աղի մասն-սպեկտրալ ախտահան անալիզ	69
--	----

**ԳՕՏԻ-ՀԻ-ՈՒՄ գեոքոնոմիկական հոգվածների տնտեսական
և ռեֆերանսներ**

Բոյաջյան Վ. Կ., Սայադյան Ա. Պ., Հովսեփյան Ս. Ս., Դադոյան Վ. Ա. — Վինիլ- պրոպիոնատ-ացետոն, վինիլացետատ, քացախաթթու, ջուր, պրոպիոնա- կան թթու երկակի խառնուրդների ֆազային հավասարակշռությունը . .	72
Սարգսյան Մ. Ա., Փայան Ֆ. Հ. — Արաբաթի և Ավանի կավերի մի շարք ֆիզիկա- քիմիական հատկությունների ուսումնասիրություն	73
Փայան Ֆ. Հ., Սարգսյան Մ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — Յուգայի, Սիբայի և Նուռ- նուրի հանքավայրերի կավերի հատկապես կավի հալման որոշում . . .	74
Արզումանյան Մ. Ն., Մելքոնյան Լ. Գ. — Բարձր կոնցենտրացիայով բազմաբա- ղապրանային լառնեքսներ սինթեզելու օրինաչափությունների մասին: I. Էմուլսիայի և էլեկտրոլիտի առկայի և կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պոլիմերիզացիայի համակարգի մածուցիկության վրա	76

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Поройкова А. И., Налбандян А. Б.</i> — Влияние поверхности на фотохимическое окисление пропана в присутствии галоидов	3
<i>Петросян В. П., Сарингюлян Р. С.</i> — О температурной зависимости электропроводности неорганических стекол	11

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян Г. Г., Мкртчян Р. Т., Тер-Аракелян К. А.</i> — Физико-химическое исследование системы, содержащей сложные фториды рубидия, цезия и лантана. IV. Диаграммы плавкости ряда политермических разрезов тройной системы Rb_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 — Cs_3AlF_6	19
<i>Терменкожин З. З., Гайбикян Л. С.</i> — Хроматография редких элементов на бумаге. Разделение и идентификация молибдена, ванадия и вольфрама в растворах органических кислот и их солей	25

Органическая химия

<i>Аветян М. Г., Цатинян О. С., Мацюян С. Г.</i> — Синтез ди-(2-хлоралкил)-аминов	31
<i>Казарян П. И., Гегоркян А. А., Баданян Ш. О., Аракелян А. С., Манукян А. А.</i> — Хлоралкилирование аллилкарбинолов как общий метод синтеза тетрагидропиранов	35
<i>Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Черкезян А. А.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ХСIII. Циклизация аммониевых солей, содержащих 3-хлор-2,4-алкадиенильную группу	43
<i>Нораян А. С., Саркисян Э. С., Вартамян С. А.</i> — Некоторые превращения 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана	50
<i>Бархударян М. Р., Сапонджян Д. О., Вартамян С. А.</i> — Синтез 7,7-диметил-2-фенилтетрагидропирано(4,3- <i>b</i>)пиридина и 5,8-диметил-2-фенилтетрагидротриопирано(4,3- <i>b</i>)пиридина	56
<i>Широян Ф. Р., Аветян В. Т., Хажакян Л. В.</i> — Производные индола. XLIV. Стереохимия 3,12 <i>b</i> -диметил-9-метокси-1,2,3,4,6,7,12 <i>b</i> -октагидроиндола-(2,3- <i>a</i>)хинолизина	61
<i>Хачатрян Р. А., Симонян А. А., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — О расщеплении некоторых фосфониевых соединений, содержащих аллильную группу	65

Краткие сообщения

<i>Манусаджян В. Г.</i> — Масс-спектрометрический анализ динатриевой соли аденозинтрифосфорной кислоты	69
--	----

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Бояджян В. К., Саядян А. П., Овсепян С. С., Дадоян В. А.</i> — Фазовое равновесие бинарных смесей: винилпропионат—ацетон, винилацетат, уксусная кислота, вода, пропионовая кислота	72
<i>Саркисян М. А., Паян Ф. Г.</i> — Изучение ряда физико-химических свойств араратской и аванской глин	73
<i>Паян Ф. Г., Саркисян М. А., Бабаян Г. Г.</i> — Определение гранулометрического состава глин Ювинского, Макраванкского, Сисианского и Нурнуссского месторождений	74
<i>Арзуманян М. Н., Мелконян Л. Г.</i> — О закономерностях синтеза высококонцентрированных полихлоропреновых латексов	75

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Poroikova A. I., Nalbandian A. B.</i> —The Influence of Surfaces on the Photochemical Oxidation of Propane in the Presence of Halogens	3
<i>Petrosian V. P., Saringoullan R. S.</i> —On the Temperature Dependence of Conductivity of Inorganic Glasses	11

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Mkrtchian R. T., Ter-Arakellian K. A.</i> —Physico-chemical Studies of Systems Containing Complexes of Fluorides of Rubidium, Cesium and Lanthanum. VI. Melting Diagrams of Same Polythermal Sections of Tertiary System: Rb_3AlF_6 — Cs_3LaF_6 — Cs_3AlF_6	19
<i>Termenjian Z. Z., Gaybakian D. S.</i> —The Separation and Identification of Molybdenum, Vanadium and Tungsten in Solutions of Organic Acids and Their Salts	25

Organic Chemistry

<i>Avetian M. H., Tsatnintan O. S., Matsoyan S. G.</i> —The Synthesis of di-(2-Chloroalkyl)amines	31
<i>Kazarian P. I., Gevorgian A. A., Badanian Sh. H., Arakellian A. S., Manoukian A. A.</i> —The Reactions of Haloorganic Compounds. The Chloroalkylation of Allylcarbinol as a General Method for Tetrahydropyran Synthesis	35
<i>Babayan A. T., Tahmazian K. C., Cherkezian A. H.</i> —Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. XCIII. Cyclization of Ammonium Salts, Containing 3-Chloro-2,4-alkadienyl Group	43
<i>Noravian A. S., Sarkissian E. S., Vartanian S. A.</i> —Some Transformations of 2,2-Dimethyl-4-formyltetrahydropyran	50
<i>Barkhoudarian M. R., Saponjian D. O., Vartanian S. H.</i> —Synthesis of 7,7-Dimethyl-2-phenyltetrahydropyrano(4,3-b)Pyridine and 5,8-Dimethyl-2-phenyltetrahydropyrano(4,3-b)pyridine	56
<i>Shiroyan F. R., Avetian V. T., Khazhakian L. V.</i> —Indole Derivatives. XLIV. Stereochemistry of 3,12b-Dimethyl-9-methoxy-1,2,3,4,6,7,12,12b-octahydroindolo(2,3-a)Quinolizine	61
<i>Khachatrian R. A., Hovakimian M. Zh., Simonian A. A., Injikian M. G.</i> —On the Cleavage of Some Phosphonium Compounds Containing an Allyl Group	65

Short Communications

<i>Manussagian V. G.</i> —Mass-Spectrometric Analysis of Disodium Salts of Adenozine Triphosphoric Acid	69
---	----

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

<i>Boyadjian V. K., Sayadlan A. P., Hovseplan S. S., Dadoyan V. A.</i> —Phase Equilibrium of Binary Systems: Vinyl Propionate—Acetate Vinyl Acetate, Acetic Acid, Water, Propionic Acid	72
<i>Sarkissian M. A., Payan F. H.</i> —Studies of Physico-Chemical Properties of Clays of Ararat and Avan	73
<i>Payan F. H., Sarkissian M. A., Babayan G. G.</i> —The Determination of Gravitometric Composition of Cloep, of Avan, Makravank, Sisian and Nourous	74
<i>Arzoumanian M. N., Melkonian L. G.</i> —On the Regularities in the Synthesis of Highly Concentrated Latexes of Polychloroprene. I. The Influence of the Nature and Concentration of the Emulsifying agents and the Electrolytes on the Viscosity of Polymerization System	75