

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. Канкавян

Разложение сплава магний-свинец водой

(Сообщение V)

Сплав магний-свинец как восстановитель

Нами было показано [1], что сплав магний-свинец легко разлагается водой, с выделением водорода. Это обстоятельство и указание Ашкрофта [2] о возможности применения сплава Mg-Pb для восстановления органических веществ сделали перспективным исследование его в качестве восстановителя для неорганических и, в особенности, для органических веществ.

Восстановление веществ водородом в момент образования в большинстве случаев связано с кислой или щелочной средой. При применении сплава Mg-Pb водород можно получить в водной среде и только по мере разложения сплава водой выделяющаяся гидроокись магния создает слабо-щелочную реакцию. Второй особенностью сплава Mg-Pb в качестве восстановителя является то, что при разложении сплава водой свинец выделяется в виде тонкого порошка, что может играть некоторую роль в процессе восстановления. Испытанный нами восстановитель содержит интерметаллическое соединение — Mg_2Pb , плюмбит магния, которое также может повлиять на ход восстановления и, наконец, если представить, что сплав разлагается водой вследствие образования гальванических микропар, то водород, выделяясь на свинце (катод), будет иметь большую силу восстановления.

Перед тем, как применить сплав Mg-Pb в качестве восстановителя, были поставлены опыты, характеризующие скорость его разложения водой и 0,1n раствором хлористого калия. Испытанный сплав содержал 17,43 проц. магния.

Для опытов использован прибор, представленный на рис. 1. Вреактор (а) вливалось 10 мл дистиллированной воды, реактор закрывался пробкой (в), через тубус (с) в резервуар (д) засыпалось 2 г

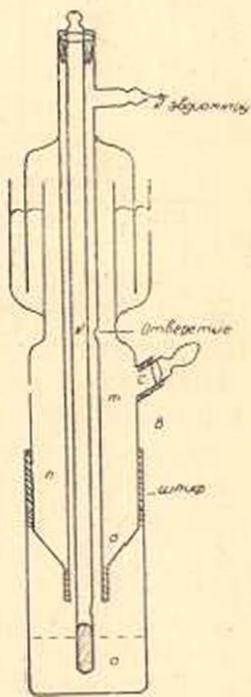


Рис. 1

сплава, измельченного и просеянного через сито с 81 отверстием на 1 см^2 . Затем тубус закрывался, и прибор опускался в термостат (до метки m); уровень воды в термостате поддерживался постоянным. После того, как термометр (k) указывал нужную температуру, конец газоотводной трубки подводился под эвдиометр, затем осторожно поднимался колпак ртутного затвора, соединенного со стеклянной пробкой (n) и сплав засыпался в реактор.

Опыты были проведены при 60 и 65°. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2 и на рис. 2.

Таблица 1

Скорость разложения сплава Mg-Pb водой

№№ п/п	°C	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о раз-ложения сплава	№№ п/п	°C	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о разлож. сплава
1	65	10	4,32	1,34	7	65	70	50,76	15,27
2		20	13,71	4,13	8		80	58,84	17,71
3		30	20,03	6,05	9		90	66,42	20,00
4		40	28,15	8,81	10		100	74,35	22,40
5		50	34,54	10,40	11		110	81,09	24,43
6		60	42,86	12,91	12		120	87,15	26,75

Таблица 2

Скорость разложения сплава Mg-Pb в 0,1 N растворе KCl

№№ п/п	t 65°C			№№ п/п	t 60°C		
	Экспозиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о раз-ложения сплава		Экспо-зиция в минутах	Объем пол-луч. водо-рода в мл	°/о разлож. сплава
1	10	18,60	5,80	1	10	15,42	4,80
2	20	32,57	10,11	2	20	28,14	8,71
3	30	43,29	13,76	3	30	37,86	11,76
4	40	53,50	16,65	4	40	47,59	14,78
5	50	61,48	18,68	5	50	56,71	17,61
6	60	71,68	22,24	6	60	64,55	20,05
7	70	79,18	24,58	7	70	73,86	22,94
8	80	87,10	27,05	8	80	80,45	25,18
9	90	94,19	29,25	9	90	87,51	27,18
10	100	101,33	31,47	10	100	92,94	28,86
11	110	109,02	33,86	11	110	99,15	30,80
12	120	114,54	35,57	12	120	104,86	32,56

Достаточная скорость разложения сплава Mg-Pb водой при температуре 65° дала основание предполагать, что указанный сплав можно применять в качестве восстановителя.

Скорость разложения сплава повышается еще больше при добавлении к воде электролита (рис. 2) и при повышении степени измельчения сплава. Перед употреблением сплав растирался в порошок в фарфоровой ступке.

Часть опытов была проведена при более повышенной температуре и при механическом перемешивании реакционной смеси.

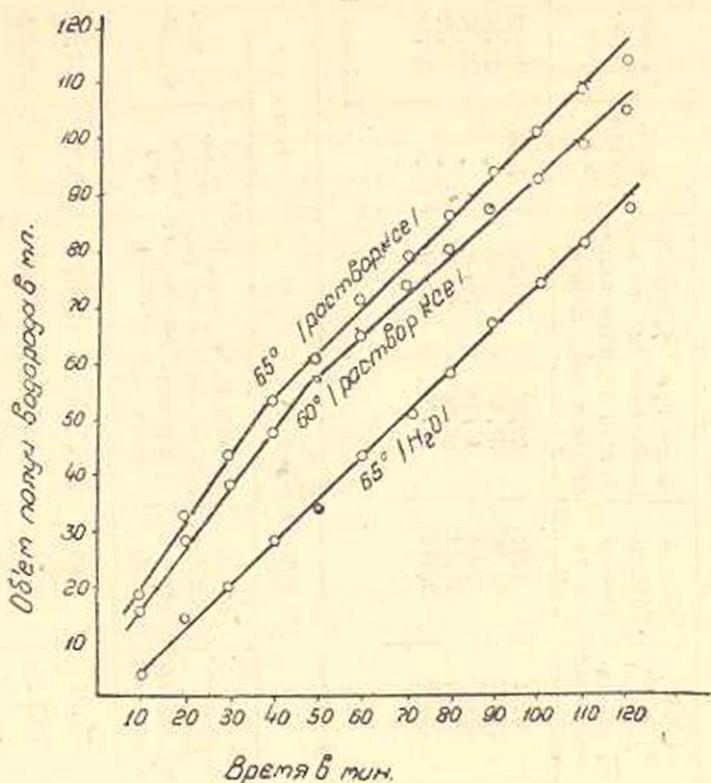


Рис. 2.

Восстановление перманганата калия

Опубликована только одна работа [3], в которой описано влияние раствора перманганата калия на магний и магниевые сплавы и согласно которой, вследствие окисления на поверхностных слоях магния или его сплава, образуется защитный слой, и тем прекращается его дальнейшее разложение. На основании полученных нами данных можем сказать, что это относится не ко всем магниевым сплавам.

Испытание поведения сплава Mg—Pb в растворе окислителей имеет важное значение с точки зрения применения его в качестве восстановителя. Это испытание имеет также целью выяснить процент использованного водорода для восстановления и интенсивность разложения сплава в растворе перманганата калия. В раствор перманганата хлористого калия не добавлялось; в течение опыта раствор не встряхивался и не перемешивался. При каждом опыте бралось 50 мл 0.1006 н раствора перманганата. Количество сплава в первых сериях опытов было 1,06 г, при полном разложении которого выделялось 170 мл водорода, что в пять раз больше, чем требуется по уравнению:



№№ п/п	Условия опыта		KMnO ₄ Нормальность раствора 0,1000		
	t °C	продол- жительность опыта в мин.	объем взятого раствора в мл	объем восстанов- лен. раство- ра в мл	% вос- станов- ления
1	65	15	50,30	28,44	56,56
2	"	30	"	41,85	83,20
3	"	45	"	43,56	86,60
4	"	60	"	47,16	93,77
5	"	75	"	49,29	97,93

№№ п/п	Условия опыта		KMnO ₄ Нормальность раствора 0,1000		
	t °C	продол- жительность опыта в мин.	объем взятого раствора в мл	объем восстанов- лен. раство- ра в мл	% вос- станов- ления
1	65	30	50,30	27,49	54,64
2	"	45	"	30,72	61,10
3	"	60	"	36,82	73,36

Таблица 3

Водород				Сплав	
объем израсходован. на восстановление, в мл	объем выделившегося, в мл	всего при разложении сплава получено в мл	% израсходов. на восстановление $KMnO_4$	количество в г	% разложенного
19,11	1,97	21,08	90,06	1,06	12,36
28,12	9,28	37,40	75,18	"	22,00
29,27	12,08	41,35	70,78	"	24,30
31,69	19,19	50,88	62,28	"	29,88
33,06	26,73	59,79	54,77	"	33,18

Таблица 4

Водород				Сплав	
объем израсходован. на восстановление, в мл	объем выделившегося, в мл	всего при разложении сплава получено в мл	% израсходов. на восстановление $KMnO_4$	количество в г	% разложенного
18,37	5,08	23,45	78,35	0,53	27,58
20,64	5,57	26,21	79,08	"	30,82
24,78	6,79	31,57	78,99	"	37,15

Во второй серии опытов объем ожидаемого водорода был в 2,5 раза больше.

По истечении времени опыта был измерен объем полученного водорода и была определена невосстановленная часть перманганата. Остаток неразложившегося сплава, образовавшаяся гидроокись магния и металлический свинец выпадали и легко удалялись декантацией. Двухокись марганца находилась в растворе в коллоидальном состоянии; она коагулировалась добавлением хлористого калия и фильтровалась через шоттовскую воронку. В фильтрате оттитровывалась невосстановленная часть перманганата и на основании полученных результатов (среднее из двух опытов) составлены таблицы 3 и 4 (см. также рис. 3).

Из приведенных данных видно, что сплав Mg—Pb указанного выше состава в растворе перманганата не пассивируется, а разлагается и, смотря по соотношению количеств сплава и раствора перманганата, разлагается с различной скоростью. Так, например, когда сплав взят в количестве 1,06 г, то через шестьдесят минут разлагается 30%. При уменьшении количества сплава в два раза процент разложения повышается до 37,15. На то же указывают и другие данные, помещенные в табл. 3 и 4.

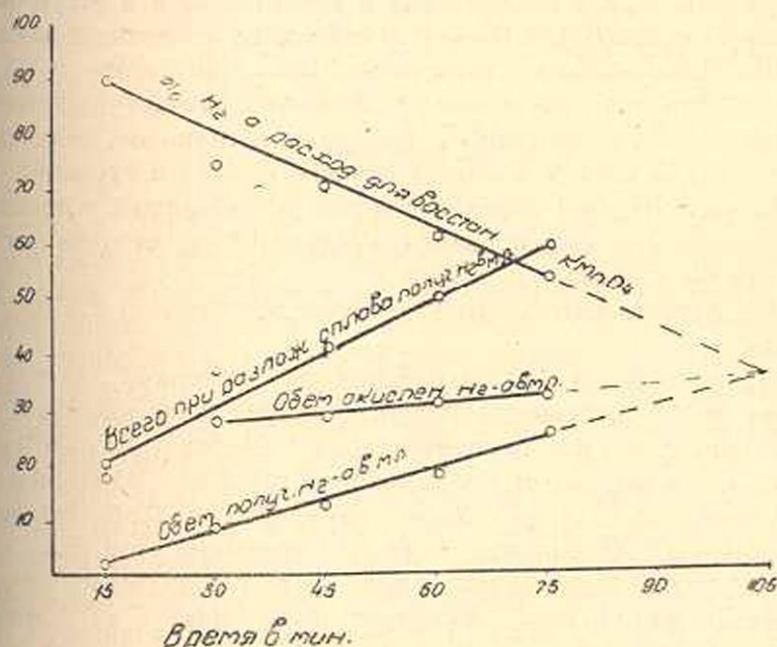


Рис. 3.

Интересно отметить, что когда количество ожидаемого водорода в пять раз больше требуемого по уравнению (1), то при первых стадиях опыта 90% выделившегося водорода идет на восстановление перманганата, и в дальнейшем процент полезного водорода быстро падает (табл. 3). При количестве водорода, превышающем в

4,5 раза требуемое по уравнению (1), процесс восстановления перманганата затягивается, и в течение шестидесяти минут еще не наблюдается заметного падения процента полезного водорода (табл. 4).

Из рисунка 3 видно, что вследствие падения концентрации перманганата количество водорода, идущего на его восстановление, также падает, а объем водорода, полученного в свободном виде, увеличивается и, как следует из приведенной кривой, через 105 минут водород более не должен расходоваться на восстановление перманганата.

Получение водородистого олова*

Согласно литературным данным водородистое олово (SnH_4) получается при восстановлении соединений олова атомарным водородом, например, при введении магния или цинка в соляную кислоту, содержащую SnCl_2 . Двухлористое олово можно восстановить до SnH_4 также электролитически. Для этого в качестве катода берут свинец и повышают перенапряжение водорода на катоде добавлением в электролит декстрина или желатина.

Восстановление соединения олова сплавом магний-свинец, содержащего 19,10 проц. магния, проведено в нейтральной (водной) и в щелочной среде, а в кислой среде в присутствии и в отсутствии желатина при температуре 60—75° и непрерывном перемешивании реакционной смеси. Сплав в количестве 15 г, при работе с кислотой, вводился в раствор постепенно, в остальных случаях — одновременно. Предварительно были определены выходы гидридов, получившихся от загрязнения магния и свинца (сплава) оловом и сурьмой.

Выход SnH_4 был определен методом, описанным в предыдущей нашей работе [4], где приведен краткий обзор методов получения водородистого олова.

Полученные результаты приведены в таблице 5 и 6 (см. также рис. 4).

Из приведенных таблиц следует что, во-первых, для получения SnH_4 не имеет значения в виде какого соединения находится олово. В щелочной среде оно находится в виде Na_2SnO_2 (в воде имеются продукты его гидролиза), а в кислой среде — SnCl_2 . Во-вторых, выход SnH_4 зависит от реакции среды: он наибольший при ведении восстановления в нейтральной (водной) среде; при этом сплав сравнительно медленно разлагается, и при опыте с трехчасовой продолжительностью выход SnH_4 достигает 102,6 мик. г на 2 магния в сплаве (табл. 6, опыт 3).

В кислой среде сплав разлагается быстрее и с увеличением концентрации кислоты выход SnH_4 падает, а при ведении восстановления в 9,73% кислоте он составляет 27 мик. г на 2 магния в сплаве (табл. 6 и опыт 5). В щелочной среде количество водородистого олова доходит до 75,5 мик. г.

* Экспериментальную часть выполнила А. А. Исаакян.

Из работ Poneth-а [5] выяснилось, что выход SnH_4 увеличивается с увеличением перенапряжения водорода на катоде (свинце). Для этой цели Poneth в электролит добавил желатин или декстрин. Предполагая, что при наших опытах действуют гальванические микропары и восстановление соединения, содержащего олово, происходит на свинце, мы в раствор добавили желатина. В результате выход SnH_4 значительно увеличился (табл. 6, сравн. результ. оп. 4 и 6).

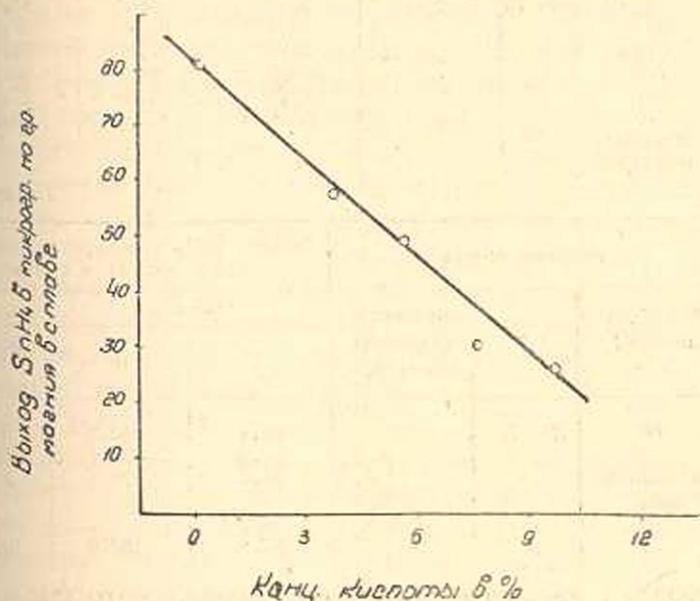


Рис. 4.

На кривой рис. 4 наблюдаются два перелома, где заметно падает выход SnH_4 : первый — при переходе от нейтральной среды в кислотную, второй — при переходе от третьего опыта к четвертому. В первом случае взятая кислота недостаточна для полного растворения магния в сплаве, и часть последнего разлагается при действии воды. Во втором случае остается избыток кислоты. Нужно заметить также, что при разложении сплава водой (и в щелочной среде), свинец выделяется в виде тонкого порошка. При втором и третьем опыте свинец сначала выделяется в губчатом виде, затем в порошкообразном. В остальных случаях, где имеется избыток кислоты, выделяющийся свинец имеет губчатый вид. Поэтому падение выхода SnH_4 с увеличением концентрации кислоты мы склонны объяснить различной скоростью разложения сплава и различным состоянием выделяющегося свинца.

Резюмируя изложенные выше факты, можем констатировать, что сплавом Mg-Pb можно осуществить сравнительно трудно протекающее восстановление в нейтральной, кислой и щелочной средах. Вторым интересным результатом проделанной работы является факт падения выхода водородистого олова, т. е. редуccionной способ-

Таблица 5

№№ п/п	Условия опыта			Выход SnH_4 в микрограммах на грамм магния в сплаве		
	концентр. кислоты в %	t °C	продолжительность опыта в часах	опыты		среднее
				I	II	
1	0	60—75	2	86,7	76,5	81,6
2	3,70	"	"	54,7	61,0	57,9
3	5,65	"	"	47,8	53,0	50,4
4	7,53	"	"	33,6	28,3	30,9
5	9,73	"	"	25,8	28,3	27,0
6	7,5 3% раст. желатин.	"	"	56,5	42,5	49,5

Таблица 6

№№ п/п	Условия опыта			Выход SnH_4 в микрограммах на грамм магния в сплаве		
	концентр. щелочи в %	t °C	продолжительность опыта в ч.	опыты		среднее
				I	II	
1	10	60—75°	2	65,4	63,3	64,3
2	"	"	"	54,9	76,1	65,5
3	в водной среде	"	"	86,7	76,5	81,6
4	"	"	2,5	90,2	—	90,2
5	"	"	3	97,2	107,9	102,6

ности водорода с увеличением концентрации кислоты (табл. 5). Для окончательного объяснения констатированного явления требуется поставить дополнительные опыты, что является нашей дальнейшей задачей.

Выводы

С целью применения сплава магний-свинец для восстановления органических и неорганических соединений была определена скорость его разложения в воде и в 0,1*n* растворе хлористого калия при температуре 60 и 65°. Поставлены также опыты по восстановлению перманганата калия и оловосодержащего соединения (до водородистого олова) в нейтральной (водной), щелочной и кислой средах. Описаны также особенности сплава Mg—Pb в качестве восстановителя.

Из поставленных опытов выяснилось:

1. Сплав, содержащий 17,43 проц. магния, измельченный и просеянный через сито с 81 отверстием на см^2 , быстрее разлагается в растворе хлористого калия. Так, например, при температуре 65° без перемешивания реакционной смеси в течение двух часов сплав разлагается водой на 26,75 проц., а в растворе хлористого калия—на 35,57 проц.

2. Сплав магний-свинец в растворе перманганата калия не пас-

свируется, а разлагается с достаточной скоростью, причем последняя зависит от соотношения количества сплава и перманганата калия. Так, например, когда сплава берется в пять раз больше требуемого, то (рассчитывая на основании реакции I) в течение одного часа при температуре 65° и без перемешивания реакционной смеси разлагается 29,88 проц. сплава; при уменьшении количества сплава в два раза он разлагается на 37,15 проц.

3. Процент восстановления перманганата калия также зависит от соотношения его количества к сплаву, т. к. при вышеуказанных условиях в течение одного часа в первом случае он восстанавливается на 93,77 проц., а во втором случае на 73,36 проц.

4. Процент выделившегося водорода, расходующегося на восстановление перманганата, также зависит от вышеуказанного соотношения. Так, например, когда сплава берется в пять раз больше требуемого, процент полезного водорода составляет 62,28; при уменьшении же этого количества в два раза он составляет 78,49.

5. Общий объем выделившегося водорода непрерывно увеличивается, а объем водорода, идущего на восстановление перманганата, падает и, как видно на рис. 3, через 105 минут восстановление перманганата должно завершиться.

6. Сплав магний-свинец в водной, кислой и щелочной средах ведет трудноосуществляемое восстановление оловосодержащего соединения до водородистого олова, причем выход последнего больше при ведении восстановления в нейтральной (водной) среде и составляет 102,6 мик. г на г магния в сплаве.

7. В кислой среде, с увеличением концентрации кислоты, выход водородистого олова падает. Добавлением в раствор желатина можно значительно увеличить выход SnH_4 .

8. Отмеченная разница в выходах водородистого олова при восстановлении сплавом магний-свинец соединения, содержащего олово, в различных условиях может быть объяснена различной скоростью разложения сплава и различным состоянием выделившегося при разложении сплава свинца.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Канкян—Изв. АН Арм. ССР (естеств. науки), № 8, 63, 1946.
2. E. A. Ashcroft—Trans. Faraday Soc., 14, 211, 1918.
3. L. Renault—Zbl. 1939, I, 3453.
4. А. Г. Канкян—Научные труды Ереванского Гос. университета, 1940.
5. F. Paneth и E. Rabinowitsch—Ber., 57, 1884, 1924.

Ս. Գ. Քանրահյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՍԸ ՋՐՈՎ

(V հ ա ղ ո թ ղ ու մ)

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ-ԿԱՊԱՐ ՄԻԱԶԱԼՈՒՅՑԸ ՈՐՊԵՍ ԹԵՂՈՒՑԻԶ

Մենք պարզել ենք, որ մագնեզիում-կապար միանալույթը ջրով նեղաթյամբ քայքայվում է և անջատում ջրածին: Այս նանդամանքը հիմք տվեց փորձել հիշյալ միանալույթի սեղուցող հատկությունները:

Ներկա աշխատություն մեջ նկարագրված են երկու անօրգանական միացությունների (KMnO_4 և SnCl_2) սեղուցման փորձերի և մագնեզիում-կապար միանալույթի քայքայման արագությունը (ջրով և KCl -ի լուծույթով, 60° և 65° -ում) պարզելու նպատակով կատարված փորձերի արդյունքները:

Հետազոտությունները պարզել են՝

1. $17,43\%$ մագնեզիում պարունակող միանալույթը, որը մանրացված ու մաղված է ամեն սմ՝ լրա 81 անցք ունեցող մաղով, KCl -ի լուծույթի մեջ ավելի արագորեն է քայքայվում, քան ջրում: Այսպես, օրինակ, երկու ժամվա ընթացքում KCl -ի լուծույթի մեջ 65° -ում քայքայվում է փորձարկվող միանալույթի $35,57\%$, իսկ ջրում՝ $26,75\%$:

Հետազոտում $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթի քայքայման արագությունն էլ ավելի արագացնելու նպատակով մեծացված է նրա մանրացման ստաիճանը և փորձերը կատարված են ավելի բարձրացրած տեմպերատուրում:

2. Մագնեզիում-կապար միանալույթը KMnO_4 -ի լուծույթում չի ծածկվում պաշտպանող շերտով, այլ քայքայվում է արագորեն, ըստ սրում վերջինս կախված է միանալույթի և KMnO_4 -ի քանակների հարաբերությունից:

3. KMnO_4 -ի սեղուցվող քանակը նույնպես պայմանավորված է վերահիշյալ հարաբերությունով: Այսպես, օրինակ՝ երբ միանալույթի քանակը վերջացված է պահանջվածից հինգ անգամ ավելի, ապա մեկ ժամվա ընթացքում 65° -ում սեղուցվում է նրա $93,77\%$, իսկ երկուս և կես անգամ ավելի վերցնելու դեպքում— $73,36\%$: Վերջին դեպքում անջատված ջրածնի ավելի մեծ ասիոսն է օդաազործվում KMnO_4 -ի սեղուցման համար:

4. Միանալույթի և ջրի փոխազդումից ստացվող ջրածնի ընդհանուր քանակն անընդհատ մեծանում է, իսկ KMnO_4 -ի սեղուցման համար ծախսվողը՝ նվազում, և ինչպես հետևում է Ք 3 գծանկարից, 105 րոպեյից հետո KMnO_4 -ի սեղուցումը պետք է ավարտվի:

5. SnCl_2 -ի սեղուցումը մագնեզիում-կապար միանալույթով կատարված է չեղոք (ջրային), հիմքային և թթվային միջավայրում: Ուսումնասիրված է թթվի կոնցենտրացիայի և կոլոիդի ազդեցությունը SnH_4 -ի ելքի վրա (SnCl_2 -ի սեղուցման պրոպուկտը):

Կատարված փորձերը պարզել են, որ $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթն իրագործում է SnCl_2 դժվար իրականացվող սեղուցումը մինչև SnH_4 -ի զոյացումը, ըստ սրում վերջինիս հէքը մեծ է, երբ սեղուցումը կատարվում է չեղոք միջավայրում և կազմում է 102,6 միլիոդրամ, միանալույթում եղած մեկ գ

ձագնեղիումի համար: Թթվի կոնցենտրացիայի մեծացումը նվազեցնում է SnH_2 -ի ելքը, իսկ կոլոիդի (ժելատինի) ներկայությունը նպաստում է SnH_2 -ի ելքի բարձրացմանը:

SnCl_2 -ի սեղուցումը տարրեր միջավայրերում և թթվի տարրեր կոնցենտրացիաների լուծույթներում կատարելու գեղքում SnH_2 -ի ելքերի տարրերությունը մենք հակված ենք բացատրել մի կողմից միանալույթի քայքայման տարրեր արագություններով, իսկ մյուս կողմից՝ անլուծված կապարի դրուժյամբ:

Նայած պայմաններին՝ $\text{Mg}-\text{Pb}$ միանալույթի քայքայումից անլուծվող կապարը լինում է սպունդի կնճիկի ձևով կամ փոշի վիճակում:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян

Меркурометрия, как редуктометрический метод
объемного анализа

(Сообщение III)

Меркурометрическое определение хрома и ванадия

В предыдущих сообщениях было показано, что меркурометрия, как редуктометрический метод анализа, может применяться для определения трехвалентного железа и двухвалентной меди [1].

В настоящей работе приводятся результаты меркурометрического определения хрома, ванадия и ряда других ионов.

Как и в предыдущих случаях, исследование проводилось методом потенциометрического титрования, т. к. этот метод дает ясное представление о механизме исследуемой реакции, чем и способствует разработке оптимальных условий определения. Измерения проводились в описанных ранее условиях [1]. Рабочим раствором служил 0,1 н раствор нитрата закиси ртути, титр которого устанавливался по иодату калия [2].

1. Меркурометрическое определение хрома

Испытуемым раствором служил 0,1 н раствор бихромата калия, приготовленный растворением точной навески гарантированного препарата.

Учитывая большую разность в нормальных потенциалах реагирующих систем ($E_0 \text{ 2Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} = 0,91 \text{ V}$ и $E_0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/(2\text{Cr}^{3+}) = 1,35 \text{ V}$), мы надеялись осуществить непосредственное титрование шестивалентного хрома нитратом закиси ртути.

Однако результаты первых опытов потенциометрического титрования раствора бихромата калия нитратом закиси ртути показали, что несмотря на указанную разность в величинах редоксипотенциалов рассматриваемых систем и высокую кислотность титруемого раствора бихромата (5н H_2SO_4), процесс количественного восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный не наблюдается, что ясно видно из приведенного на рис. 1 графика титрования. Быть может описанное явление следовало бы объяснить близостью реальных

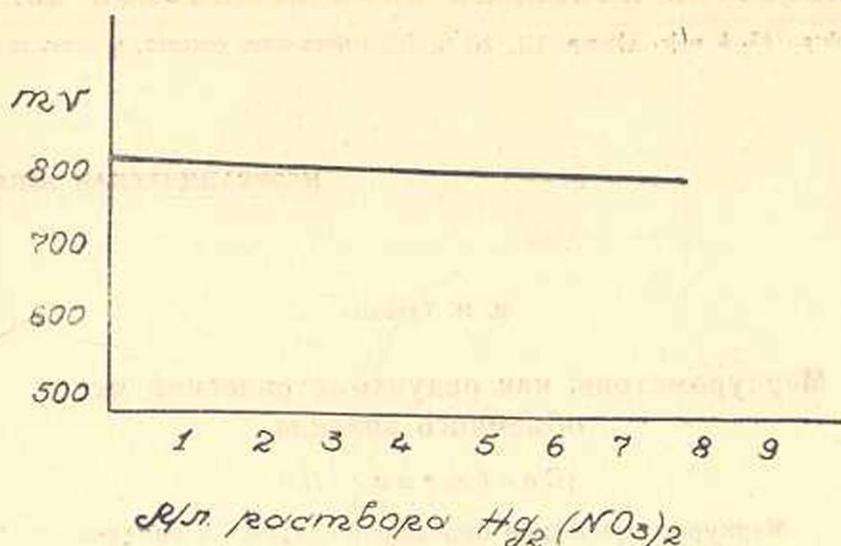
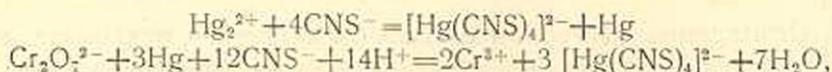


Рис. 1.

потенциалов вышеприведенных систем, но, к сожалению, в нашем распоряжении имелись только данные, касающиеся реального потенциала системы $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ [3].

Кроме того, необходимо отметить, что в процессе титрования образуется белый, нерастворимый осадок Hg_2SO_4 и вследствие этого равновесие, существующее в растворах солей одновалентной ртути: $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ сдвигается справа налево, создаются неблагоприятные условия для применения нитрата закиси ртути в качестве восстановителя.

Искусственно сдвинуть указанное равновесие в обратную сторону применением реакции, механизм которых был объяснен ранее, а именно титрованием в присутствии роданида, согласно уравнению:



на сей раз было невозможно, т. к. при добавлении роданида к титруемому раствору бихромата следовало ожидать хотя бы частичного предварительного восстановления шестивалентного хрома в трехвалентный, что и было доказано соответствующим экспериментом.

Далее, для осуществления приведенной выше реакции, мы попытались предупредить процесс восстановления бихромата роданидом уменьшением концентрации водородного иона в исследуемом растворе. Последнее обстоятельство несомненно понизило бы окислительный потенциал системы $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$. С этой целью серная кислота была заменена 0,5–1,0*n* уксусной. Полученные результаты приведены в виде графика на рис. 2.

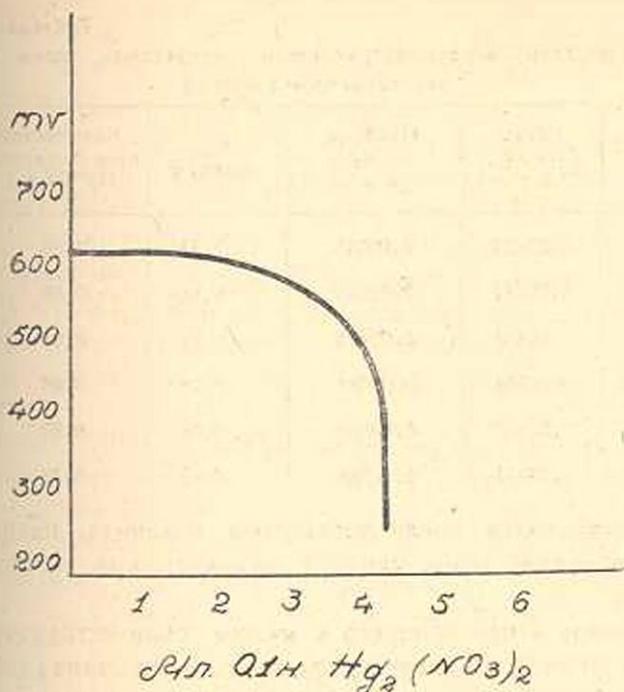


Рис. 2.

Как видно из приведенного графика, процесс восстановления иона шестивалентного хрома ионом одновалентной ртути (в присутствии роданида) несомненно наблюдается, причем титрование заканчивается большим скачком потенциала. Однако последний наступает не всегда точно в эквивалентной точке, в процессе титрования образуется осадок основного ацетата трехвалентного хрома, установка потенциала замедляется и в связи с этим результаты получаются повышенными. Повышение кислотности раствора свыше 1 н (для ускорения осаждения) привело к колеблющимся результатам, а именно интервал оптимальной концентрации роданида оказался ограниченным (см. табл. 1).

Исходя из всего вышесказанного, мы пришли к заключению, что определение хрома меркурометрическим методом осуществимо только через промежуточные реакции. В качестве таковых при определении шестивалентного хрома обычно применяются: 1) восстановление иодидом, 2) восстановление солью Мора. В первом случае выделившийся свободный иод пришлось бы титровать нитратом закиси ртути, вместо тиосульфата; во втором случае определение по иодному следовало закончить меркурометрическим определением трехвалентного железа (образующегося в результате реакции окисления).

Сначала была применена реакция промежуточного восстановления бихромата иодидом, в присутствии сильной кислоты. Выделив-

Таблица 1

Результаты меркурометрического определения хрома в
уксуснокислом растворе

	Взято $K_2Cr_2O_7$ в г	Найдено $K_2Cr_2O_7$ в г	% ошибки	Количество присутствующ. NH_4CNS в г
1	0,02451	0,02373	- 3,18	1,20
2	0,02451	0,02430	- 0,85	0,80
3	0,02451	0,02454	+ 0,12	0,80
4	0,02451	0,02444	- 0,28	0,80
5	0,0432	0,03435	- 0,09	0,80
6	0,02451	0,03388	+ 38,2	0,40

шийся иод титровался, после добавления роданида, нитратом закиси ртути аналогично тому, как это делалось при установке титра $Hg_2(NO_3)_2$ [2].

Применение этого варианта к малым количествам хрома показало, что в этом случае регулирование количества добавляемого иодида становится затруднительным, так как избыток иодида, остающийся в растворе после завершения реакции восстановления, вызывает излишнюю затрату рабочего раствора. При установке титра раствора нитрата закиси ртути количество добавляемого иодида легко регулировать, так как на титрование берется известное количество раствора бихромата. При работе с растворами с неизвестным содержанием хрома точная регулировка становится невозможной.

Для потенциометрического варианта присутствие избытка иодида не имеет значения, так как длительность процесса титрования, вернее: медленное добавление рабочего раствора одновалентной ртути обеспечивает правильные результаты и образования Hg_2I_2 не наблюдается.

Второй вариант, с применением промежуточной реакции восстановления солью Мора, обещал положительные результаты, т. к. в данном случае все сводилось к определению трехвалентного железа, образующегося в результате реакции:



Кроме того, последний вариант имел следующие преимущества:

1) Определение CrO_4^{2-} осуществлялось прямым методом, а не по разности, как это обычно делается при применении этого варианта в перманганатометрическом методе определения CrO_4^{2-} .

2) Вместо перманганата применяется более стабильный раствор $Hg_2(NO_3)_2$, титр которого не требует систематической проверки.

3) Титр соли Мора также не требуется устанавливать, т. к. он не нужен при расчетах (при неизменном условии, что применяемая соль Мора не содержит трехвалентного железа).

Таким образом, определение сводилось к следующему: к точно отмеренному объему раствора $K_2Cr_2O_7$ прибавлялись 5 мл насыщенного на холоду свежеприготовленного раствора соли Мора или, что еще лучше, 1 г соли, растворенной предварительно в 50—100 мл воды. Затем, по добавлении 5 мл 5н. H_2SO_4 смесь разбавлялась водой до объема в 200—250 мл. К полученному раствору добавлялись 10—15 мл 40% раствора роданида аммония, после чего раствор титровался нитратом закиси ртути до обесцвечивания железороданидного комплекса.

Полученная потенциометрическим методом кривая титрования ничем не отличается от полученных ранее кривых титрования трехвалентного железа (см. рис. 3), а о точности полученных результатов можно судить по данным таб. 2, где одновременно приведены результаты визуальных и потенциометрических титрований.

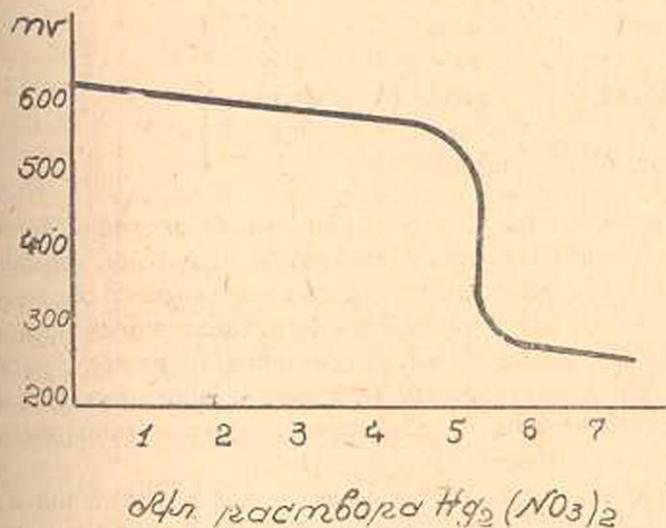
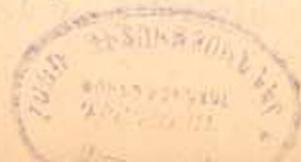


Рис. 3

Данные таблицы говорят о том, что этот вариант меркурометрического определения хрома приводит к достаточно точным результатам, что несомненно имеет практический интерес, т. к.:

- 1) позволяет широко варьировать количества определяемого шестивалентного хрома;
- 2) делает возможной разработку визуального меркурометрического определения хрома;
- 3) аналогичным путем становится осуществимым меркурометрическое определение ряда окислителей, которые количественно восстанавливаются солью Мора, с образованием эквивалентного количества Fe^{2+} .



Результаты меркурометрического определения хрома, после предварительного восстановления его солью Мора

	Взято $K_2Cr_2O_7$ в г	Найдено $K_2Cr_2O_7$ в г	% ошибки	Примечание
1	0,01471	0,01475	+0,27	Потенциометр. вариант
2	0,02451	0,02448	-0,12	" "
3	0,04013	0,04021	+0,20	" "
4	0,04013	0,04017	+0,10	" "
5	0,07353	0,07350	-0,04	" "
6	0,07353	0,07353	±0,00	" "
7	0,01471	0,01474	+0,20	Визуальный вариант
8	0,01471	0,01476	+0,34	" "
9	0,02452	0,02452	±0,00	" "
10	0,02452	0,02454	±0,08	" "
11	0,03922	0,03920	-0,05	" "
12	0,04013	0,04020	+0,17	" "
13	0,04013	0,04020	+0,17	" "
14	0,04013	0,04017	+0,10	" "
15	0,12280	0,12280	+0,08	" "
16	0,12280	0,12280	±0,00	" "

Следовало ожидать, что указанные определения возможно будет осуществить визуальным вариантом. Поэтому, описанным способом, меркурометрически, кроме шестивалентного хрома, были определены следующие окислители: 1) пятивалентный ванадий, 2) семивалентный марганец, 3) четырехвалентный церий, 4) персульфат-ион. Кроме того, аналогичным способом удалось разработать меркурометрическое визуальное определение меди в дополнение к ранее описанному потенциометрическому [1].

Ниже приводятся детали упомянутых определений и полученные результаты. Кривые потенциометрического титрования для каждого из перечисленных случаев не приводятся, так как во всех случаях мы имеем дело с титрованием иона трехвалентного железа, и кривая не отличается от кривой, приведенной на рис. 3.

Меркурометрическое определение ванадия

В качестве исследуемого раствора применялся 0,1 н раствор метаванадата аммония, титр которого устанавливался потенциометрически, сульфатом закиси железа.

Для начала были поставлены опыты потенциометрического титрования ванадия методом, описанным выше, т. е. с применением промежуточной реакции восстановления пятивалентного ванадия солью Мора. $VO_5^- + Fe^{2+} + 4H^+ = Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O$.

При титровании трехвалентного железа, образующегося в результате этой реакции, обесцвечивание железороданидного комплекса наблюдалось одновременно со скачком потенциала.

Наличие иона четырехвалентного ванадия не мешает визуальному определению конца реакции, так как свойственный указываемому иону голубой цвет при сильном разбавлении, почти не заметен.

Данные, полученные, как потенциометрическим, так и визуальным способом, приведены в таблице 3.

Как видно из приведенных данных, меркурометрическое определение ванадия вышеописанным вариантом приводит к достаточно точным результатам.

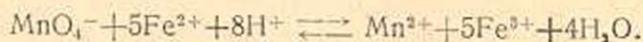
Таблица 3

Результаты меркурометрического определения ванадия

	Взято NH_4VO_3 , в г	Найдено NH_4VO_3 , в г	% ошибки	Примечание
1	0,02082	0,02080	-0,10	Потенциометр. вариант
2	0,02936	0,02942	+0,20	" "
3	0,04166	0,04166	±0,00	" "
4	0,04686	0,04683	-0,06	" "
5	0,06248	0,06220	-0,45	" "
6	0,08323	0,08320	-0,10	" "
7	0,08540	0,08520	-0,23	" "
8	0,15430	0,15400	-0,20	" "
9	0,03123	0,03105	-0,57	Визуальный вариант
10	0,05207	0,05190	-0,33	" "
11	0,05207	0,05210	+0,06	" "
12	0,07990	0,07985	-0,06	" "
13	0,09903	0,09900	-0,03	" "
14	0,09903	*0,09940	+0,37	" "

Меркурометрическое определение марганца

Семивалентный марганец титровался нами как непосредственно, так и после предварительного восстановления его солью Мора, согласно реакции:



Образуется трехвалентное железо титруется далее согласно описанному выше.

Результаты, полученные первым вариантом, приводятся нами в отдельном сообщении. Здесь же мы приводим данные, касающиеся меркурометрического определения семивалентного марганца после предварительного его восстановления солью Мора.

Исследуемый раствор KMnO_4 устанавливался по гарантированному оксалату натрия. Условия титрования ничем не отличались от описанных выше условий титрования хрома. Полученные результаты приведены в виде табл. 4 и свидетельствуют о применимости описанного варианта меркурометрического определения марганца.

Таблица 4

Результаты меркурометрического определения марганца

	Взято KMnO_4 в г	Найдено KMnO_4 в г	% ошибки	Примечание
1	0,00948	0,00945	-0,32	Визуальный вариант
2	0,00948	0,00948	$\pm 0,00$	" "
3	0,01580	0,01582	+0,13	" "
4	0,01580	0,01578	-0,13	" "
5	0,01580	0,01584	+0,25	" "
6	0,02275	0,02273	-0,09	" "
7	0,02402	0,02390	-0,50	" "
8	0,03150	0,03134	-0,50	" "
9	0,03150	0,03160	+0,31	" "
10	0,03150	0,03150	$\pm 0,00$	" "
11	0,04740	0,04744	+0,10	" "

Меркурометрическое определение церия

При непосредственном титровании четырехвалентного церия нитратом закиси ртути пришлось убедиться, что в данном случае меркурометрическое прямое определение церия невозможно.

Следовательно в отношении к церию вариант с предварительным восстановлением солью Мора приобретает практический интерес, поскольку это наиболее распространенный способ [4] его объемного определения. Как известно, церий определяют восстанавливая его избытком титрованного раствора соли Мора, избышек последней определяя перманганатометрически. Заменяв описанное определение меркурометрическим определением образующегося в растворе Fe^{3+} , мы надеялись получить более точные результаты.

Испытуемый раствор церия готовился из гарантированного препарата и титр его устанавливался потенциометрически оксалатом натрия, в присутствии катализатора хлористого иода [5]. Титрование церия нитратом закиси ртути осуществлялось после добавления соли Мора как потенциометрически, так и визуально. Результаты сведены в табл. 5.

Данные таблицы подтверждают применимость описываемого способа определения церия.

Таблица 5

Меркурометрическое определение церия

	Взято CeO ₂ в г	Найдено CeO ₂ в г	% ошибки	Примечание
1	0,0142	0,0143	+0,70	Потенциометр. вариант
2	0,0284	0,0283	-0,35	" "
3	0,0284	0,0283	-0,35	" "
4	0,0426	0,0427	+0,23	Визуальный вариант
5	0,0142	0,0142	±0,00	" "
6	0,0284	0,0282	-0,70	" "
7	0,0426	0,0426	±0,00	" "
8	0,0568	0,0570	+0,35	" "

Меркурометрическое определение персульфат-иона

В качестве исследуемого раствора был применен 0,1 н. раствор персульфата калия, титр которого был установлен иодометрически [6].

Для меркурометрического определения S₂O₈²⁻ точно отмеренный объем испытуемого раствора восстанавливался солью Мора и затем полученное трехвалентное железо титровалось меркурометрически в условиях, приведенных выше:



Полученные данные собраны в таблице 6.

Таблица 6

Меркурометрическое определение персульфат-иона

	Взято K ₂ S ₂ O ₈ в г (иодометр.)	Найдено K ₂ S ₂ O ₈ в г	% ошибки	Примечание
1	0,0445	0,0443	-0,45	Визуальный вариант
2	0,0445	0,0448	+0,67	" "
3	0,0445	0,0443	-0,45	" "
4	0,0742	0,0740	-0,26	" "
5	0,1129	0,1126	-0,26	" "
6	0,1039	0,1041	+0,19	" "
7	0,1485	0,1480	-0,37	" "
8	0,1485	0,1479	-0,40	" "
9	0,1485	0,1478	-0,47	" "
10	0,2228	0,2212	-0,72	" "

Приведенные данные свидетельствуют о том, что определение S₂O₈²⁻-иона меркурометрическим методом приводит к достаточно точным результатам.

Реркуроретрическое определение меди

Для меркуроретрического определения применялся раствор сульфата меди, полученный растворением гарантированного препарата электролитической меди в азотной кислоте, избыток которой удалялся выпариванием с серной кислотой.

Ход определения и в данном случае был аналогичен определению шестивалентного хрома. К точному отмеренному раствору сульфата меди прибавлялась серная кислота с таким расчетом, чтобы общая концентрация ее стала равной 0,1 н. Далее, по прибавлении 5 мл насыщенного на холоду раствора соли Мора, испытуемый раствор разбавлялся водой до объема в 200—250 мл. К приготовленному таким способом раствору прибавлялся 10 мл 40% раствора роданида аммония и далее титрование осуществлялось обычным способом, медленным добавлением раствора $Hg_2(NO_3)_2$, при сильном помешивании.

Полученные результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

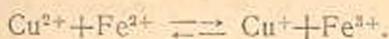
Реркуроретрическое определение меди

	Взвто Cu в г	Найдено Cu в г	% ошибки	Примечание
1	0,0254	0,0255	+0,39	Визуальный вариант
2	0,0254	0,0254	±0,00	" "
3	0,0317	0,0318	+0,31	" "
4	0,0333	0,0336	+0,90	" "
5	0,0444	0,0442	-0,45	" "
6	0,0502	0,0503	+0,20	" "
7	0,0510	0,0509	-0,20	" "
8	0,0568	0,0568	±0,00	" "
9	0,0635	0,0633	-0,31	" "
10	0,0762	0,0762	±0,00	" "

При рассмотрении таблицы нетрудно убедиться, что и в этом случае точность определения вполне удовлетворительная.

Таким образом, данным вариантом меркуроретрического восстановления двухвалентной меди создается возможность визуального определения, что, как известно, еще не было разрешено ранее описанным вариантом [1].

Одновременно следует отметить и тот интересный факт, что двухвалентное железо восстанавливает двухвалентную медь, несмотря на отсутствие должной разницы в редоксипотенциалах упомянутых двух систем, т. е. в данном случае количественно протекает реакция:



Указанное явление следует объяснить опять таки присутствием роданид-иона, который в данном случае не только участвует в реакции восстановления, осуществляемой одновалентной ртутью, но и обеспечивает сдвиг вышеприведенного равновесия слева направо в ту сторону образования: 1) труднорастворимого осадка роданида одновалентной меди и 2) железороданидного комплекса.

В ы в о д ы

1. Установлено, что процесс восстановления шестивалентного хрома нитратом закиси ртути, даже при высокой кислотности, не имеет места.

2. Указанную реакцию невозможно осуществить и в присутствии роданида, т. к. CrO_4^{2-} восстанавливается роданидом еще до прибавления раствора одновалентной ртути. Замена минеральной кислоты уксусной устраняет это явление, но приводит к практически невозпроизводимым результатам.

3. Показано, что меркурометрическое восстановление шестивалентного хрома осуществимо через промежуточную реакцию его восстановления с помощью двухвалентного железа. Образующееся в эквивалентном количестве трехвалентное железо титруется далее в присутствии роданида нитратом закиси ртути.

4. Показана возможность визуального и потенциометрического определения предложенным вариантом как иона шестивалентного хрома, так и пятивалентного ванадия, семивалентного марганца, четырехвалентного церия, персульфат-иона и иона двухвалентной меди.

Ереванский Государственный университет
имени В. М. Молотова

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), III, №7, 1950.
2. В. М. Тараян и А. А. Арутюнян—Там же, III, № 7, 1950.
3. В. С. Сырокомский и В. Б. Авилов—Завод-лаборатория, т. XVI, № 1, II, 1950.
4. F. Metzger—J. Am. Chem. Soc., 31, 523—525, 1909.
5. И. Кольцов и Н. Фурман—Потенциометрическое титрование. ОНТИ—Химтеоретиздат, Ленинград, 1935, стр. 227.
6. И. Кольцов—Объемный анализ, т. II, Госхимтехиздат, Ленингр. отд., 1932, стр. 393.
7. E. Müller—Ztschr. f. anal. Chemie, 52, 195, 299, 1913.

Վ. Մ. Թառայանի

ՄԵՐԿՈՒՐՈՍԵՏՐԻԱՆ ՈՐՊԵՍ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻՋԻ ՌԵԴՈՒԿՏՈՍԵՏ-
ՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Հ ա ղ ո ր ղ ու մ III

Առաջին և երկրորդ հաղորդումներում ցույց է տրված, որ մերկուրոմետրիան որպես ծախսային անալիզի սեղանկամետրական կզանակ կարող է կիրառվել եռալայնոտ երկաթը և երկվալնոտ պղինձը որոշելու համար: Տվյալ հաղորդումը նվերված է քրոմի, վանադիումի և մի շարք ուրիշ իոնների մերկուրոմետրական որոշմանը:

Փորձնական ճանապարհով հաստատված է, որ վեցավալենտ քրոմի սեղուցումը միավալենտ անգլիկի նիտրատով տեղի չի ունենում նույնիսկ քարձր թթվաթթվան ղեպքում: Այնուհետև, նշված սեղուցման սեղիցիան հնարավոր չէ իրադրոծել նաև սողանի իոնի ներկայութեամբ, քանի որ CrO_4^{2-} -ը սողանի իոնից սեղուցվում է դեռևս անգլիկի նիտրատ ավելացնելուց առաջ:

Անօրգանական թթուների փոխարինումը քաղախաթթվով վերացնում է այդ երկվալթը, սակայն արդյունքները գործնականորեն վերարտադրելի չեն:

Ազդացուցված է, որ վեցավալենտ քրոմը երկվալենտ երկաթով սեղուցելու և համարժեք քանակութեամբ անջատված եռալայնոտ երկաթը միավալենտ անգլիկի նիտրատով սողանի իոնի ներկայութեամբ տիտրելու միջանկյալ սեղիցիայով հնարավոր է իրադրոծել վեցավալենտ քրոմի սեղուցումը մերկուրոմետրական սեղիցիայի միջոցով:

Մշակված են առաջարկված որոշման վիզուալ և պոտենցիոմետրական վարիանտներն ինչպես վեցավալենտ քրոմի, այնպես էլ հինգավալենտ վանադիումի, յոթավալենտ մանգանի, քառավալենտ ցերիումի, երկվալենտ պղինձի և պերսուլֆատ-իոնի համար:

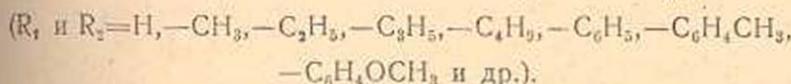
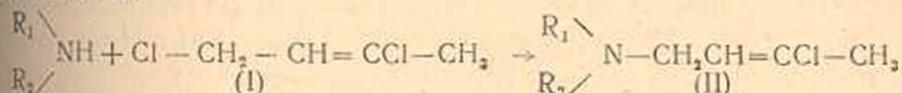
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян

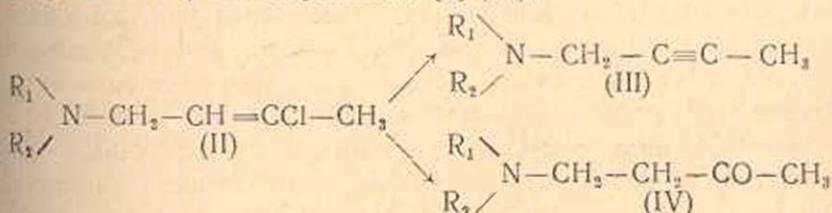
Синтез β-диалкиламинобутанонов

Сообщение III

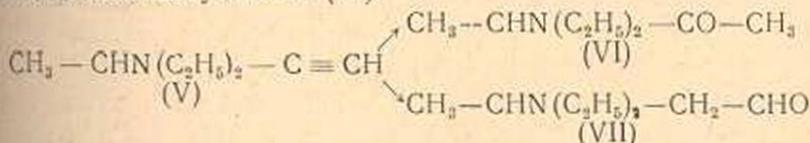
Ранее было показано [1], что 1,3-дихлорбутен-2 (I) является удобным исходным сырьем для получения 1-амино-3-хлорбутенов-2 (II) по схеме:



Было показано также, что из 1-амино-3-хлорбутенов-2 (II) легко можно переходить как к 1-аминобутинам-2 (III), представителям пока что мало изученного ряда органических соединений — аминацетиленов [2, а], так и к β-аминобутанонам [2] (IV):



Представляло определенный интерес получить β-аминобутаноны (IV) также и гидратацией 1-аминобутинов-2 (III). Розе и Уидон [3] указывают, что при гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V) получается 3-диэтиламинобутанон-2 (VI):



При этом, как это видно из схемы, возможно также и образование 3-диэтиламинобутанала (VII).

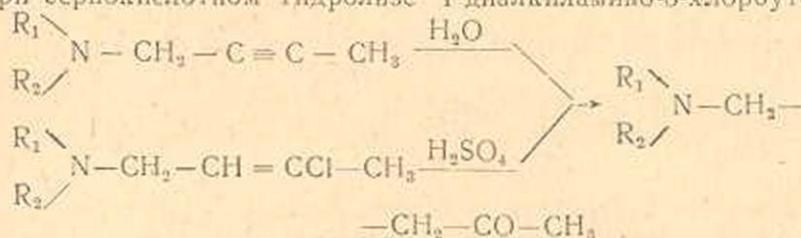
Обычно при гидратации однозамещенных ацетиленовых углеводородов образуются кетоны и, казалось, нет ничего удивительного в том, что упомянутые авторы получили кетон. Однако это не так, потому что присутствие аминогруппы в α-положении к ацетиленовой связи должно оказывать определенное действие на гидратацию этой

связи. Можно было ожидать, что это действие будет направлено в сторону образования β -карбонильного соединения, а не α -, как это имеет место в случае гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V).

Интересно было выяснить влияние α -аминогруппы на гидратацию ацетиленовой связи.

Получаемые нами 1-диалкиламино-бутин-2 представлялись нам очень подходящими для этой цели. И действительно, соединения эти являются симметричным бутинном, у которого в одной из метильных групп атом водорода заменен диалкиламинной группой. Следовательно, положение карбонильной группы у продукта их гидратации целиком будет зависеть от влияния имеющейся в молекуле аминогруппы.

Опыты показали, что при гидратации 1-диалкиламинобутин-2 (III) образуются те же самые 1-диалкиламинобутанон-3 (IV), что и при сернокислотном гидролизе 1-диалкиламино-3-хлорбутен-2 (II).



Таким образом, доказывается, что влияние аминогруппы, находящейся в α -положении к ацетиленовой связи, при гидратации этой связи, приводит к образованию карбонильной группы в β -положении. Следовательно, при гидратации 3-диэтиламинобутина-1 (V) образование α -диэтиламинокарбонильного соединения происходит не в согласии с влиянием диэтиламинной группы, а вопреки этому влиянию.

Являясь однозамещенным ацетиленовым соединением, 3-диэтиламинобутин-1 при гидратации стремится образовать карбонильную группу у второго углеродного атома. С другой стороны, аминогруппа, находящаяся в α -положении к ацетиленовой связи, влияет в направлении образования карбонильной группы в β -положении, т. е. у первого углеродного атома. Результат гидратации показывает, что первое влияние сильнее, вследствие чего, вопреки влиянию аминогруппы, образуется α -диэтиламинокарбонильное соединение.

В настоящей работе описываются сернокислотный гидролиз 1-диаллиламино- и 1-дибутиламино-3-хлорбутен-2, а также гидратация 1-диметиламино-, 1-диэтиламино-, 1-диаллиламино- и 1-дибутиламинобутин-2. Во всех этих случаях в результате были получены соответствующие β -диалкиламинобутаноны.

Экспериментальная часть

1-диаллиламино-3-хлорбутен-2. К раствору 111 г диаллиламина в 20 мл бензола прибавлено 71,8 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Выпавший осадок был от-

фильтрован, промыт бензолом, высушен. Получено 67,5 г солянокислого диаллиламина. После отгонки растворителя фильтрат дважды перегнан в вакууме. Получено 91,85 г (86,4 проц. теоретического) приятно пахнущей жидкости, кипящей при 199—202° (680 мм) и при 132—134° (74 мм). d_4^{20} 0,9345; n_D^{20} 1,4800; MR_D 56,36.

$C_{10}H_{16}NClF_2$. Вычислено: MR_D 55,78.

0,1114 г вещ.: 0,0856 г AgCl; % Cl 19,00.

0,1146 г вещ.: 0,0888 г AgCl; % Cl 19,00.

0,0748 г вещ.: 8,13 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено M 187.

$C_{10}H_{16}NCl$. Вычислено %: Cl 19,13; M 185,5.

Пикрат, перекристаллизованный из воды, плавится при 54—58°.

1-Дибутиламино-3-хлорбутен-2. К 100 г (0,8 моля) дибутиламина в 30 мл бензола прибавлен раствор 48,5 г (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2 в 20 мл бензола. На следующий день выпавший осадок отфильтрован. Получено 58,4 г солянокислого дибутиламина. Фильтрат дважды перегнан в вакууме. Получено 81,6 г (96,94 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 115—115,5° (12 мм). d_4^{20} 0,8938; n_D^{20} 1,4600; MR_D 65,63.

$C_{17}H_{24}NClF_2$. Вычислено: MR_D 65,95.

0,1092 г вещ.: 0,0718 г AgCl; % Cl 16,28.

0,0417 г вещ.: 3,81 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено M 218,2.

$C_{17}H_{24}NCl$. Вычислено %: Cl 16,29; M 217,5.

Для 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 в литературе [1,а] приводятся следующие данные:

т. к. 138—139° (35 мм); d_4^{20} 0,9007; n_D^{20} 1,4563; MR_D 65,74.

Сернокислотный гидролиз 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 в 1-диаллиламинобутанон-3. 45 г 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 омылено 88 мл концентрированной серной кислоты сначала при охлаждении, затем при нагревании на водяной бане (40—60°).

После нейтрализации реакционной смеси амины экстрагированы эфиром. Получено 30,1 г (74,3 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 86—86,5° (3,5 мм). $d_4^{17,5}$ 0,8922; $n_D^{17,5}$ 1,4650; MR_D 51,74;

$C_{10}H_{17}NOF_2$. Вычислено: MR_D 51,30;

0,1102 г вещ.: 0,2882 г CO_2 , 0,1028 г H_2O .

0,0451 г вещ.: 5,43 мл 0,05 н H_2SO_4 .

Найдено %: C 71,32; H 10,36; M 166.

$C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: C 71,85; H 10,18; M 167.

Сернокислотный гидролиз 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 в 1-дибутиламинобутанон-3. 52 г (0,24 моля) 1-дибутиламино-3-хлорбутена-2 омылено 80 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь в течение нескольких дней нагревалась на водяной

бане (40—70°). Получено 45 г (93%) маслообразной жидкости, перегоняющейся при 114—116° (22 мм). d_4^{20} 0,8735; n_D^{20} 1,4487; MR_D 61,07.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено: MR_D 61,46.

0,1304 г вещ. : 9,4 мл N_2 (23°, 680 мм).

0,0702 г вещ. : 6,95 мл. 0,05 н H_2SO_4 .

Найдено %: N 7, 43; M 199.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено %: N 7,03; M 199.

1-Диаллиламинобутин-2. Реакционная смесь из 22,3 г 1-диаллиламино-3-хлорбутена-2 и 14 г едкого кали в 60 мл спирта в течение 6 часов кипятилась с обратным холодильником. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 16,3 г (90,5 проц.) бесцветной, приятно пахнущей жидкости, кипящей при 112—113° (62 мм). d_4^{22} 0,8424; n_D^{23} 1,4732. Найдено MR_D 49,65.

$C_{10}H_{15}N_2F_2$. Вычислено: MR_D 49,40.

Определение хлора в хлоргидрате.

0,1046 г вещ. : 0,0815 г $AgCl$; % Cl 19,29;

0,1376 г вещ. : 18,52 мл 0,05 н H_2SO_4 . Найдено: M 148,6.

$C_{10}H_{15}NCl$. Вычислено %: Cl 19,11; M 149.

Пикрат плавится при 96—98°

1-дibuтиламинобутин-2. 21,75 г 1-дibuтиламино-3-хлорбутена-2, 18 г едкого кали в 50 мл спирта в течение 7 часов кипятились с обратным холодильником. После фильтрования и отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 13,8 г (76,2 проц.) бесцветной жидкости, кипящей при 121—122° (18 мм). d_4^{20} 0,8180; n_D^{20} 1,4513, MR_D 59,45.

$C_{12}H_{23}N$. Вычислено: MR_D 59,55.

(По литературным данным [4] вещество это обладает следующими свойствами: т. к. 97,5—98° (10 мм); d_4^{25} 0,8139; n_D^{25} 1,4465).

0,1280 г вещ. : 0,3740 г CO_2 ; 0,1476 г H_2O . Найдено %: C 79,50; H 12,78.

0,0388 г вещ. : 3,68 мл 0,05 н. H_2SO_4 . Найдено M 183,3.

$C_{12}H_{23}N$. Вычислено %: C 79,55; H 12,71; M 181.

Гидратация 1-диметиламинобутин-2 в 1-диметиламинобутанон-3. К смеси 48,5 г (0,5 моля) 1-диметиламинобутин-2 (полученного ранее описанным нами способом [2]) и 37,5 мл воды при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой постепенно прибавлено 150 мл крепкой серной кислоты, а затем 5 г сернокислой ртути. Реакционная смесь в течение 1,5 часа нагревалась на водяной бане. После нейтрализации реакционной смеси освободившийся амин экстрагирован эфиром. Получено 43,8 г (76,4 проц.) жидкости, кипящей при 56—58° (17 мм). d_4^{17} 0,8731; n_D^{17} 1,4318; MR_D 34,15.

$C_6H_{13}ON$. Вычислено: MR_D 33,85.

Эти данные совпадают с константами 1-диметиламинобутано-

ва-3, полученного нами [2,а] серно-кислотным гидролизом 1-диметиламино-3-хлорбутена-2.

0,0968 г вещ. : 0,2237 г CO_2 ; 0,1010 г H_2O .

0,1358 г вещ. : 0,3140 г CO_2 ; 0,1382 г H_2O .

Найдено %: С 63,02; 63,06; Н 11,55; 11,3.

0,170 г вещ. : 28,44 мл 0,05 н H_2SO_4 ; М 115,7.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$. Вычислено %: С 62,61; Н 11,3; М 115.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при 108° . Смешанная проба с пикратом 1-диметиламинобутанона-3, приготовленного нами [2,а] сернокислотным гидролизом 1-диметиламино-3-хлорбутена-2, имеющего т. пл. 108° , не дает депрессии.

Гидратация 1-диэтиламинобутана-2 в 1-диэтиламинобутанон-3. К смеси 20 г 1-диэтиламинобутана-2 (полученного ранее описанным нами способом [2,а]) и 12 мл воды, при охлаждении и перемешивании, прибавлено 48 мл крепкой серной кислоты (уд. вес 1,84) и 0,8 г сернокислой ртути. Реакционная смесь в течение 1,5 часа нагревалась на водяной бане. После нейтрализации амины экстрагированы эфиром. Получено 23,2 г (81,18 проц.) бесцветной маслообразной жидкости, кипящей при $73-74^\circ$ (15 мм) и $86-89^\circ$ (20 мм).

d_4^{20} 0,8726; n_D^{20} 1,4397; M_{RD} 43,23.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено M_{RD} 43,09.

0,1064 г вещ. : 10,5 мл N_2 (20° , 678 мм); % N 10,26.

0,0980 г вещ. : 13,25 мл 0,05 н. H_2SO_4 . Найдено М 147.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено %: N 9,78; М 143.

Пикрат, перекристаллизованный из спирта, плавится при $54-56^\circ$. Смешанная проба с пикратом 1-диэтиламинобутанона-3, полученного нами [2,а] сернокислотным гидролизом 1-диэтиламино-3-хлорбутена-2, имеющим т. пл. $54-56^\circ$, не дает депрессии.

Гидратация 1-диаллиламинобутана-2 в 1-диаллиламинобутанон-3. К 12,2 г 1-диаллиламинобутана-2 и 7,5 мл воды, при охлаждении и перемешивании, прибавлено 30 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) и 0,6 г сернокислой ртути. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение одного часа. Получено 5,8 г (42,5 проц.) бесцветной жидкости, кипящей при $86-88^\circ$ (4 мм). d_4^{20} 0,8900;

n_D^{20} 1,4635; M_{RD} 51,72,

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ONF}_2$. Вычислено: M_{RD} 51,30.

0,0938 г вещ. : 0,2490 г CO_2 ; 0,0890 г H_2O .

Найдено %: С 72,3; Н 10,54.

0,0266 г вещ. : 3,18 мл 0,05 н H_2SO_4 ; М 167,1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$. Вычислено %: С 71,85; Н 10,18; М 167.

Гидратация 1-дибутиламинобутана-2 в 1-дибутиламинобутанон-3. К раствору 9,05 г, 1-дибутиламинобутана-2 в 26 г 90% водного

метилового спирта и 3 мл воды, при перемешивании и охлаждении, прибавлено 1,7 мл крепкой серной кислоты и 0,3 г сернокислой ртути. Смесь в течение одного часа нагревалась на водяной бане (60°). Затем тремя порциями, через каждые два часа, прибавлено еще 0,9 г сернокислой ртути. Перемешивание продолжалось еще два часа. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим. Получено 3,8 г (38,2 проц.) бесцветной жидкости с т. к. 114—116° (22 мм).

d_4^{20} 0,8603; n_D^{20} 1,4472, MR_D 61,82.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено: MR_D 61,46.

0,0973 г вещ. : 0,2564 г CO_2 ; 0,1106 г H_2O .

0,0916 г вещ. : 0,2420 г CO_2 ; 0,1032 г H_2O .

Найдено %: С 71,86; 72,05; Н 12,86; 12,51.

0,0472 г вещ. : 4,7 мл 0,05 N H_2SO_4 . Найдено М 200,6.

$C_{12}H_{25}ON$. Вычислено %: С 72,36; Н 12,56; М 199.

Выводы

1. На примерах 1-диметил-, 1-диетил-, 1-диаллил- и 1-дибутил-аминобутинов-2 показано, что влияние аминогруппы, находящейся в α -положении к ацетиленовой связи, при гидратации последней направлено в сторону образования карбонильной группы в β -положении.

2. Сернокислотным гидролизом 1-диаллил- и 1-дибутиламино-3-хлорбутенов-2 получены соответствующие 1-диалкиламинобутаноны-3.

3. Впервые получены и описаны: 1-диаллиламино-3-хлорбутен-2, 1-дибутиламино-3-хлорбутен-2, 1-диаллиламинобутин-2, 1-диаллиламинобутанон-3 и 1-дибутиламинобутанон-3.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабалян и А. А. Григорян—ДАН Арм. ССР, VI, № 5, 143, 1947. O. Wichterle и M. Hudlicky—С. А. 41. 4148 и 4793, 1947.
2. А. Т. Бабалян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, IX, 3, 105, 1948; А. Т. Бабалян и Н. П. Гамбарян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), III, № 6, 1950.
3. J. D. Rose и B. C. L. Weedon—Soc., 782, 1949.
4. R. F. Parcell и C. B. Pollard.—J. Am. Chem. Soc., 72, 7, 3312, 1950.

Ա. Թ. Բաբայան եւ Ա. Գ. Թերզյան

ԳԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՒՄՆԵՐԻ ՏԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Հաղորդում III

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախկինում ցույց է տրվել, որ 1,3-դիբրո-2-բուտենը (I) հարմար էրանյութ է հանդիսանում 1-ամինո-3-բրո-2-բուտենների (II) ստանալու համար: Ցույց է տրվել նաև, որ 1-ամինո-3-բրո-2-բուտեններից (II) հեշտությամբ կարելի է անցնել ինչպես 1-ամինո-2-բուտեններին (III), այնպես էլ β -ամինոբուտանոններին (IV):

Հեռաքրքիր էր β-ամինոբուտանոններ ստանալ նաև 1-ամինո-2-բուտինների (III) հիդրատացմամբ: Այդ մեղառավել ևս հեռաքրքիր էր թվում այն պատճառով, որ այդպիսով մենք կիրառողանայինք պարզել ացետիլենային կապի նկատմամբ α-դիրքում գտնվող ամինո-խմբի ազդեցությունն այդ կապի հիդրատացման վրա: Եվ իրոք, մեր ստացած 1-դիալիլամինո-2-բուտիններն (III) իրենցից ներկայացնում են սիմետրիկ կառուցվածքի բուտին, որի մեթիլ խմբերից մեկի մաս ջրածնական ատոմը փոխարինված է դիալիլամինո-խմբով: Հեռաքրար այդ միացությունների հիդրատացման հեռանքով ստացված ամինոկետոններում կարբոնիլ խմբի դիրքն ամբողջովին կախված պիտի լինի մոլեկուլում եղած ամինո-խմբի ազդեցությունից:

Փորձերը ցույց տվին, որ 1-դիալիլամինո-2-բուտինների (III) հիդրատացումով ստացվում են նույն β-ամինոբուտանոններն (IV), ինչ որ ստացվում է 1-դիալիլամինո-3-քլոր-2-բուտենները ծծմբական թթվով սապոնացնելիս: Այսպիսով, ապացուցված է, որ ացետիլենային կապի նկատմամբ α-դիրքում գտնվող ամինոխումբն այդ կապը հիդրատացնելիս կարբոնիլ խմբի առաջացումն ուղղում է դեպի β-դիրքը:

Հեռաքրար Ռոդեի և Ուիդնի աշխատանքում նկարագրված 3-դիէթիլամինո-1-բուտինի հիդրատացումով α-դիէթիլ-ամինոկետոնի առաջացումը տեղի է ունեցել ոչ ամինոխմբի ազդեցությամբ, այլ նրան հակառակ: Այդ բացատրվում է նրանով, որ վերոհիշյալ միացության հիդրատացման ժամանակ կա երկու ազդեցություն՝ ամինոխումբը կարբոնիլ խմբին ուղղում է դեպի β-դիրքը, իսկ միացությունը, լինելով մեկ տեղակալված ացետիլենային միացություն, հիդրատացման ժամանակ ձրդատում է կարբոնիլ խումբն ուղղել դեպի երկրորդ ամիտմինը: Ինչպես երևում է, այդ երկրորդ ազդեցությունը գերակշռող է՝ ստացվել է α-կարբոնիլային միացություն:

Ներկա աշխատությունում նկարագրված են 1-դիալիլ- և 1-դիրուտիլ-ամինո-3-քլոր-2-բուտենի ծծմբաթթվային սապոնեցումը և 1-դիմեթիլ-1-դիէթիլ-, 1-դիալիլ- և 1-դիրութիլամինո-2-բուտինների հիդրատացումը: Այդ բոլոր սեակցիաների արդյունքը լինում է համապատասխան β-դիալիլամինո-բուտանոնների գոյացումը: Աշխատության մեջ նշված նյութերից 1-դիալիլամինո-3-քլոր-2-բուտենը, 1-դիալիլ-ամինո-2-բուտինը, 1-դիալիլամինոբուտան-3-ոնը և 1-դիրուտիլամինոբուտան-3-ոնն առաջին անգամ ստացել ենք մենք:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагуляни, действительный член АН Арм. ССР, и Т. А. Азизян

К вопросу об окислении хлоридов винильного типа

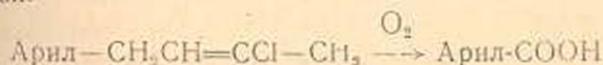
Новый метод получения ароксикусусных кислот

Успехи в области химии ацетиленов значительно расширили возможности синтеза ряда новых соединений и среди них хлориды винильного типа стали весьма доступными для постановки разнообразных исследований. Одним из таких продуктов является 1,3-дихлорбутен-2, который стал объектом многочисленных исследований благодаря своей доступности и чрезвычайной реакционной способности.

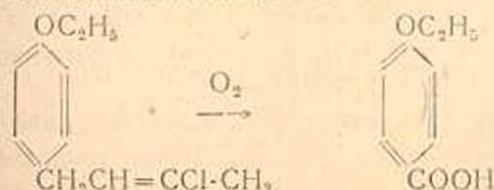
Одним из направлений упомянутых исследований явилось изучение реакции окисления 1,3-дихлорбутена-2 и ряда его производных.

При окислении 1,3-дихлорбутена-2 при помощи разбавленной азотной кислоты [1] окисление протекало по месту двойной связи и были получены щавелевая и уксусная кислоты.

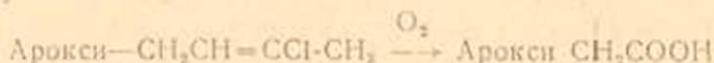
Можно было полагать, что при окислении различных других соединений, которые можно рассматривать как производные 1,3-дихлорбутена-2, в котором хлор в положении 1 замещен на различные группы атомов, окисление пойдет также по двойной связи. Однако опыты показали, что направление окисления зависит от характера радикалов и групп атомов, замещающих хлор в 1,3-дихлорбутене-2. Так, при окислении арилхлорбутенов [2], напр., 1-фенил-3-хлорбутена-2, вместо ожидаемой фенилуксусной кислоты образуется с хорошим выходом бензойная кислота, т. е. в данном случае окисление идет глубже и не останавливается на продуктах окисления, которые, повидимому, образуются в начальной стадии окисления по месту двойной связи:



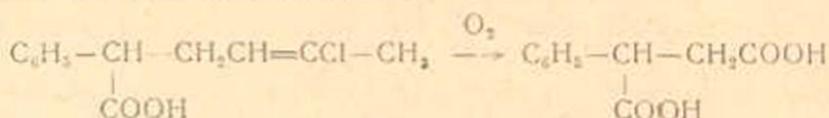
Аналогично ведут себя хлоркротилзамещенные феноловых эфиров. Так, при окислении *n*-хлоркротил-замещенного фенола [3] получена *n*-этоксibenзойная кислота с т. пл. 195—196°



Таким образом, было установлено, что замена хлора в положении 1 на фенильный радикал вызывает коренное изменение направления окисления. Это побудило нас исследовать окисление других производных 1,3-дихлорбутена-2, где фенильный радикал связан с хлоркротиловым радикалом не непосредственно, а через эфирный кислород, полагая, что влияние фенильного радикала на ход реакции окисления хлоркротилового радикала может быть ослаблено. Эти предположения подтвердились. Окисление хлоркротилового эфира фенолов [3] привело к образованию, к тому же с хорошим выходом, ароксикусусных кислот.



Таким образом, влияние радикала фенила на ход реакции окисления хлоркротилового радикала подавляется эфирным кислородом, отделяющим фенильный радикал от хлоркротилового радикала. При окислении γ -хлоркротилфенилуксусной кислоты были получены [4] фенилantarная и уксусная кислоты, т. е. окисление хлоркротилового радикала пошло также по месту двойной связи



В данном случае влияние радикала фенил подавляется группой $-\text{CH}-$, отделяющей фенильный радикал от хлоркротилового.



По иному протекает реакция, если фенильный радикал отделен от эфирного кислорода метиленовым радикалом, т. е. когда соединение можно рассматривать как эфир жирного ряда, где один из водородов замещен фенильным радикалом. Например, при окислении бензил-хлорбутенилового эфира продуктами реакции оказались бензойная и уксусная кислоты. Сначала окисление идет по месту двойной связи и после образования уксусной кислоты оставшийся осколок молекулы быстро окисляется до бензойной кислоты. Аналогично должен вести себя при окислении изоамил-хлоркротилового эфира с образованием молекулы уксусной и молекулы изовалериановой кислот. При окислении β -декалилокси-хлоркротилового эфира не удалось получить β -декалилоксиуксусной кислоты. Было установлено образование уксусной кислоты; остальная же часть молекулы подверглась окислительному расщеплению.

Направление реакции окисления не зависит от природы окислителя. Как перманганат, так и азотная кислота приводят к образованию одних и тех же продуктов.

Таким образом, на большом количестве примеров были установлены направления реакции окисления различных производных

1,3-дихлорбутена-2 в зависимости от типа соединений, в которых присутствует хлоркритиловый радикал:

1. При окислении соединений типа арил- $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются кислоты арилкарбоновая и уксусная.

2. При окислении соединений типа арил- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются уксусная и ароксуксусная кислоты.

3. При окислении соединений типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ продуктами реакции являются уксусная и арилкарбоновая кислоты.

Изучая реакцию окисления хлоридов винильного типа, мы пришли к удобному методу синтеза ароксуксусных кислот, которые, как известно, используются в качестве стимуляторов роста растений. Кроме известных и описанных в литературе ароксуксусных кислот, были синтезированы новые ароксуксусные кислоты, которые оказались при испытании весьма эффективными и в некоторых случаях равноценными с гетероауксином [5].

Разработанный способ получения ароксуксусных кислот, не требующий применения хлоруксусной кислоты, в отдельных случаях может явиться весьма рентабельным, поскольку для его производства применяется доступный 1,3-дихлорбутен-2.

Расширяя исследования в области синтеза ароксуксусных кислот и их производных, нами была исследована реакция дициандиамида с ароксуксусными кислотами, предложенная М. Т. Дангяном [6,7] для получения амидов и нитрилов жирных кислот и некоторых кислот ароматического ряда. Опыты проводились с феноксуксусной, метакрезоксуксусной, 2-метокси-феноксуксусной, 2-этоксифеноксуксусной, 2-нитро-феноксуксусной, п-нитро-крезоксуксусной и 1-метил-4-изопропил-3-феноксуксусной кислотами.

Изучение этой реакции позволило нам разработать ее и установить условия, при которых она может быть использована как для получения амидов, так и для получения нитрилов ароксуксусных кислот. При непродолжительном нагревании (от 1—6 часов) последних с дициандиамидом с очень хорошими выходами образуются амиды соответствующих кислот. Нитрилы образуются лишь при повышенной температуре и продолжительном нагревании.

Таким образом, метод получения амидов и нитрилов, предложенный М. Т. Дангяном, оказался одинаково применимым и к ароксуксусным кислотам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение хлоркритиловых эфиров фенолов и спиртов

Исходными объектами для изучения реакции окисления служили хлоркритиловые эфиры фенолов и спиртов.

В ранее опубликованной нами работе [3] был описан способ

получения хлоркротиловых эфиров фенола и м-крезола путем взаимодействия соответствующего фенола с 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии едкого кали в бензольной среде. В данной работе эти хлоркротиловые эфиры, как и ряд других, были получены взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 с соответствующими фенолами в среде ацетона, в присутствии углекислого калия.

Хлоркротиловый эфир фенола. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещались 19 г фенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл безводного очищенного ацетона. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 48 часов. Затем ацетон отгонялся и к остатку прибавлялось 200 мл воды. Органическая часть экстрагировалась 200 мл бензола, бензольный экстракт промывался 3 раза 10%-ым раствором едкого натра (каждый раз по 100 мл), бензол отгонялся на водяной бане, а остаток в колбе перегонялся в вакууме. После повторной перегонки была собрана фракция с т. к.₃ 100—103° в количестве 26,3 г или 71,4 проц. от теории.

Хлоркротиловый эфир фенола имел константы:

$$n_D^{15} 1,5421; d_4^{15} 1,1149; MR_D 51,41;$$

$$C_{10}H_{11}OCF_4. \text{ Вычислено: } MR_D 51,02.$$

Константы этого эфира, полученного нами ранее в присутствии едкого кали:

$$\text{т. к.}_9 105^\circ; n_D^{18} 1,5435; d_4^{18} 1,1148; MR_D 51,6;$$

выход 62,6 проц. от теории.

По данным А. А. Петрова [8] этот эфир, полученный через соответствующее бром-производное, обладает следующими константами:

$$\text{т. к.}_{25} 137,5^\circ; n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,1117; MR_D 51,24.$$

По данным В. Д. Азатяна и В. Н. Жамагорцян [9] для низкокипящего изомера:

т. к.₁₂ 120—120,5°; $n_D^{20} 1,5357$; $d_4^{20} 1,1094$; $MR_D 51,44$; для высококипящего изомера:

$$\text{т. к.}_{12} 137—137,5^\circ; n_D^{20} 1,5537; d_4^{20} 1,1537; MR_D 51,38.$$

Хлоркротиловый эфир м-крезола. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещались 47,2 г (0,4 моля) м-крезола, 46 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,4 моля), 46 г безводного поташа (0,4 моля) и 200 мл ацетона. Реакция и дальнейшая обработка проводились аналогично описанному опыту по получению хлоркротилового эфира фенола. После повторной перегонки в вакууме собрана фракция с т. к.₁₄ 110—112° в количестве 32 г. Выход хлоркротилового эфира м-крезола 37,2 проц. от теории. Константы этого эфи-

ра, полученного нами ранее [3]: т. к., 102—105°, выход 30,6 проц. от теории.

$$n_D^{17} 1,5401; d_4^{12} 1,0006; MR_D 56,00.$$

$$C_{11}H_{12}OCIF_4 \text{ Вычислено } MR_D 55,44.$$

Хлоркродиловый эфир β-нафтола. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, было внесено 29,2 г (0,2 моля) β-нафтола, 200 мл ацетона, 28 г безводного поташа (0,2 моля) и 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля). Смесь нагревалась на водяной бане в течение 48 часов. К концу реакции на дне колбы выпал осадок хлористого калия. По окончании реакции ацетон был отогнан, к остатку в колбе было прибавлено 200 мл воды для растворения хлористого калия, органическая часть два раза была экстрагирована бензолом (по 100 мл). Для удаления следов β-нафтола бензольный раствор промывался три раза 10%-ым раствором NaOH (по 100 мл). После отгонки бензола остаток был перегнан в вакууме. Весь продукт отогнался при т. к., 170—175°. При стоянии весь застыл в кристаллическую массу сероватого цвета. Выход технического продукта составил 30 г или 58% от теории. Технический хлоркродиловый эфир β-нафтола был перекристаллизован из винного спирта и имел т. пл. 59—60°. Белые кристаллы, хорошо растворимые в бензоле и эфире на холоду и в винном спирте—при кипячении.

$$0,1070 \text{ г веш. } 0,06674 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,58.$$

$$0,1068 \text{ г веш. } 0,0682 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,79.$$

$$C_{14}H_{13}OCl. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 15,70.$$

Хлоркродиловый эфир п-третично-бутилфенола. Это соединение получено по методу, описанному в ранее опубликованной нами работе [5].

Хлоркродиловый эфир п-третично-бутилфенола обладал следующими константами:

$$\text{т. к.}, 151^\circ\text{—}152^\circ; n_D^{22} 1,5227; d_4^{22} 1,0373; MR_D 70,18$$

$$C_{14}H_{19}OCIF_4. \text{ Вычислено } MR_D = 69,29.$$

Выход 48,2 проц. от теории.

Хлоркродиловый эфир гваякола. Взято 24,8 г гваякола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл безводного ацетона.

Реакция проведена по методу, описанному для синтеза хлоркродилового эфира β-нафтола и п-третично-бутилфенола.

Эфир перегнан в вакууме и собрана фракция при т. к., 140°—141°; выход 30,66 г или 58,3 проц. от теории.

$$d_4^{22} \quad 1,1592; \quad n_D^{22} \quad 1,5430; \quad MR_D \quad 57,36.$$

$$C_{11}H_{13}O_2ClF_4. \text{ Вычислено: } MR_D \quad 57,08.$$

$$0,1092 \text{ г веш.} \quad 0,0742 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 16,81.$$

$$0,1124 \text{ г веш.} \quad 0,0762 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 16,77.$$

$$C_{11}H_{13}O_2Cl. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 16,74.$$

По данным В. Д. Азатяна и В. Н. Жамагорцяна [9], получавшим этот эфир путем взаимодействия 1,3-дихлорбутена-2 с гваяколом в присутствии едкого кали, для низкокипящего изомера: т. к.₁₁ 145—146°;

$d_4^{20} = 1,1561$; $n_D^{20} = 1,5422$; $MR_D = 58,56$; для высококипящего изомера: т. к.₁₁ 153,5—154,0; $d_4^{20} 1,1727$; $n_D^{20} 1,5505$; $MR_D 57,77$.

Хлоркротиловый эфир п-нитрофенола. Взято 27,8 г п-нитрофенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,2 моля) и 200 мл ацетона. Реакция проводилась по методу, описанному для синтеза хлоркротилового эфира β-нафтола.

Хлоркротиловый эфир п-нитрофенола перегнан в вакууме и собрана фракция при т. к.₃ 150—152°. После стояния закристаллизовалась. Т. пл. 86—87°

$$d_4^{15} \quad 1,2910; \quad n_D^{15} \quad 1,585; \quad MR_D \quad 56,32.$$

$$C_{19}H_{19}ClO_2N. \text{ Вычислено } MR_D \quad 56,34.$$

$$0,0628 \text{ г веш.} \quad 0,0396 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,60.$$

$$0,0616 \text{ г веш.} \quad 0,0390 \text{ г AgCl; } \% \text{ Cl } 15,66.$$

$$C_{19}H_{19}ClO_2N. \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 15,60.$$

Хлоркротиловый эфир декалола. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, были помещены 51,33 г перегнанного декалола (фр. 120° при 10 мм), 70 г бензола и постепенно прибавлялся металлический натрий в количестве 7,7 г. При обыкновенной температуре реакция протекала медленно. Колба была помещена на воздушную электрическую баню и подогревалась в течение 16 часов. Когда весь натрий был растворен, было прибавлено 41,7 г 1,3-дихлорбутена-2. Немедленно выпал обильный осадок, после чего подогревание продолжалось еще 4 часа. Реакция протекала очень бурно. Затем в реакционную колбу было прибавлено 100 мл 50%-го этилового спирта и после тщательного перемешивания реакционная смесь была перенесена в делительную воронку. Выделившийся бензольный слой был высушен над CaCl₂. После отгонки бензола остаток был перегнан в вакууме. Эфир был собран при т. к.₄ 150—152°

$$d_4^{25} \quad 1,0456; \quad n_D^{25} \quad 1,5070; \quad MR_D \quad 68,67.$$

$C_{14}H_{22}OClF$. Вычислено: MR_D 68,495.

0,1134 г вещ. 0,0596 г; $AgCl$ % $Cl=13,91$.

$C_{14}H_{22}OCl$. Вычислено % $Cl=14,6$.

Хлоркротиловый эфир гуэтола (о-этоксифенола). Взято 27,6 г гуэтола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона. Синтез проведен по методу, описанному для хлоркротилового эфира β -нафтола. Собрана фракция при $t. к.,_{10} = 160-161^\circ$. Выход 28 г или 61,8 проц. от теории. Эфир представляет прозрачную, со слабо-желтым оттенком, подвижную жидкость d_4^{20} 1,1349; n_D^{20} 1,5430; MR_D 62,02.

$C_{15}H_{15}O_2ClF_4$. Вычислено MR_D 61,701.

0,1068 г вещ.; 0,0675 г $AgCl$ % $Cl=15,73$.

$C_{15}H_{15}O_2Cl$. Вычислено % $Cl=15,67$.

Хлоркротиловый эфир гидрохинона. 22 г гидрохинона (0,2 моля), 56 г безводного поташа (0,4 моля), 55 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,44 моля) и 200 мл ацетона были помещены в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. Смесь подогревалась на водяной бане в течение 48 часов. По мере подогревания смесь от светлорусой стала темнорусой, почти черного цвета. По окончании реакции реакционная смесь в колбе представляла сплошную массу игольчатых темных кристаллов. После отгонки ацетона остаток в колбе обрабатывался как при синтезе хлоркротилового эфира гуэтола. После отгонки бензола остаток в колбе закристаллизовался. Слабым подогреванием кристаллы были расплавлены и перегнаны в вакууме. Эфир был собран при $t. к., = 196-198^\circ$ и немедленно закристаллизовался в белые кристаллы с голубым оттенком. Выход 30 г или 52,2 проц. от теории.

После двухкратной перекристаллизации из спирта—белые кристаллы в виде пластинок с $t. пл. 76-77^\circ$.

0,1080 г вещ. 0,1090 г $AgCl$; % $Cl=24,98$.

0,1090 г вещ. 0,1100 г $AgCl$; % $Cl=24,97$.

$C_{14}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено % $Cl=24,73$.

Хлоркротиловый эфир 2,4-динитрофенола. К 36,8 г 2,4-динитрофенола (0,2 моля), растворенным в 200 мл ацетона в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, было прибавлено 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и после тщательного перемешивания в реакционную колбу было внесено 28 г (0,2 моля) безводного поташа. Без подогревания заметно началась реакция: жидкость начала кипеть с выделением пузырьков и немедленно начал выпадать в большом количестве осадок хлористого калия. Реакция сопровождалась выделением тепла. Когда реакция начала утихать, реакцион-

ная смесь была подогрета на водяной бане в течение 46 часов. После окончания реакции содержимое колбы обрабатывалось как при синтезе хлоркротиловых эфиров гидрохинона и других. После отгонки бензола вещество закристаллизовалось. После трехкратной перекристаллизации из спирта был выделен кристаллический продукт телесно-желтого цвета с т. пл. 64—65°.

0,1100 г вещ. 0,0589 г AgCl; % Cl=13,16.

0,1127 г вещ. 0,0593 г AgCl; % Cl=13,02.

$C_{10}H_9N_2ClO_5$. Вычислено % Cl=13,02.

Хлоркротиловый эфир о-нитрофенола. Взято 27,8 г о-нитрофенола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона. Синтез проведен по методу получения хлоркротилового эфира β-нафтола. Эфир о-нитрофенола был перегнан в вакууме при т. к.₆ 164—165°; немедленно закристаллизовался в желтые мелкие кристаллы. Выход 13 г или 38,6 проц. от теории. Плавится при температуре 29°.

0,1055 г вещ. 0,0656 г AgCl; % Cl=15,38.

0,1088 г вещ. 0,0685 г AgCl; % Cl=15,60.

$C_{10}H_9NO_2Cl$. Вычислено % Cl=15,60.

Хлоркротиловый эфир 4-нитро-3-метилфенола. 30,6 г 4-нитро-3-метилфенола (0,2 моля), 28 г поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 22 мл ацетона нагревались в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане в течение 48 часов. Реакция проведена как при получении хлоркротилового эфира о-нитрофенола. Полученный хлоркротиловый эфир 4-нитро-3-метилфенола был перегнан в вакууме при т. к.₁₂ 193—194°; при охлаждении закристаллизовался и после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 32—33°. Выход 27,5 г или 57,3 проц. от теории.

0,1210 г вещ. 0,0712 г AgCl % Cl 14,56.

0,1236 г вещ. 0,0726 г AgCl; % Cl 14,53.

$C_{11}H_{12}NO_2Cl$. Вычислено % Cl 14,69.

Хлоркротиловый эфир тимола. 30 г тимола (0,2 моля), 28 г безводного поташа (0,2 моля), 28 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,22 моля) и 200 мл ацетона нагревались в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на водяной бане в течение 48 часов. Реакция проведена по методу получения хлоркротилового эфира гүэтола. Хлоркротиловый эфир тимола был перегнан в вакууме при т. к.₆—123°. Выход 22,3 г или 46,8 проц. от теории.

d_4^{17} 1,0360; n_D^{17} 1,5268; MR_D 70,74.

$C_{14}H_{19}OClF_4$. Вычислено: $MR_D = 69,30$.

0,1128 г вещ. 0,0668 г AgCl; % Cl 14,45.

0,1126 г вещ. 0,0666 г AgCl; % Cl 14,45.

$C_{14}H_{19}OCl$. Вычислено % Cl 14,80.

Хлоркротиловый эфир резорцина. Взято 22 г резорцина (0,2 моля), 56 г безводного поташа (0,4 моля), 55 г 1,3-дихлорбутена-2 (0,44 моля) и 200 мл ацетона. Реакция проведена как в случае хлоркротилового эфира гуэтола. Полученный эфир резорцина был перегнан в вакууме при т. к.₄—201—202°; быстро закристаллизовался. После перекристаллизации из спирта были выделены мелкие кристаллы с т. пл. 53—54°. Выход 16,7 г или 29% от теории.

0,1107 г вещ. 0,1110 г AgCl; % Cl 24,81.

0,1100 г вещ. 0,1112 г AgCl; % Cl 25,02.

$C_{14}H_{16}O_2Cl_2$. Вычислено % Cl 24,73.

Изоамил-хлоркротиловый эфир. 88 г изоамилового спирта и 40 г едкого кали были помещены в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. 1,3-дихлорбутен-2 в количестве 125 г прибавлялся постепенно. Нагревание велось в течение 16 часов. Дальнейшая обработка и выделение эфира производились по методу, описанному ниже для бензилхлоркротилового эфира. Собрана фракция при т. к.₁₀ 70—75°. d_4^{27} 0,9442; n_D^{27} 1,4422; MR_D 49,2.

$C_9H_{17}OClF$. Вычислено: MR_D 49,7.

По данным Г. М. Мкряна [25] т. к.₈₀ 192—193; d_4^{20} 0,9393;

n_D^{20} 1,4449; $MR_D = 50,03$

По данным А. А. Петрова [8] т. к.₂₉ 98—99,5°;

d_4^{20} 0,9394; n_D^{20} 1,4447; MR_D 49,93.

Бензил-хлоркротиловый эфир. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, были помещены 108 г бензилового спирта и 40 г едкого кали. 1,3-дихлорбутен-2 в количестве 125 г прибавлялся постепенно, в течение 1—1,5 часа. Колба подогревалась на водяной бане в течение 16 часов. По окончании реакции, когда на дне колбы выпал осадок хлористого калия, подогревание было прекращено. Реакционная смесь была обработана водой, вещество было отделено от водного слоя, высушено над сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Была собрана фракция при т. к.₄—123—125°.

d_4^{27} 1,0717; n_D^{27} 1,5221; MR_D 55,63.

$C_{11}H_{13}OCIF_4$. Вычислено: $MR_D = 55,47$.

0,1084 г вещ. 0,0774 г AgCl; % Cl=17,53.

$C_{11}H_{13}OCl$. Вычислено % Cl=18,00.

По данным А. А. Петрова т. к.₂₂ 150—150,5; d_4^{20} 1,0783;

n_D^{20} 1,5243, MR_D 55,81.

По данным Г. М. Мкриня [25] т. к.₁₅ 126,5—127,5; d_4^{20} 1,0791;

n_D^{20} 1,5245; MR_D 55,78.

По данным В. Д. Азатьяна и В. Н. Жамагордян [19] для низкокипящего изомера: т. к.₁₁

121—122°; d_4^{20} 1,0721; n_D^{20} 1,5235; MR_D 55,52;

для высококипящего изомера: т. к.₁₁

128—129° d_4^{20} 1,0784; n_D^{20} 1,5258; MR_D 56,3.

Фенил-этил-хлоркротиловый эфир. Для реакции взято 61 г фенил-этилового спирта, 20 г едкого кали и 62,5 г 1,3-дихлорбутена-2. Реакция проведена по методу, описанному для получения бензил-хлоркротилового эфира. Собрана фракция т. к.₂=110—111°;

d_4^{24} 1,05115; n_D^{24} 1,5205; MR_D 60,9

$C_{12}H_{15}OCIF_4$. Вычислено: MR_D 60,058;

0,1114 г вещ.; 0,072 г AgCl; % Cl 15,81.

$C_{12}H_{15}OCl$. Вычислено % Cl 16,8.

Получение ароксиксусных кислот окислением хлоркротиловых эфиров фенолов

Феноксиксусная и 3-метил-феноксиксусная кислоты ранее были получены нами окислением соответствующих хлоркротиловых эфиров перманганатом калия при нагревании [3]. В данной работе окисление всех эфиров мы вели в условиях охлаждения, что привело к более высоким выходам.

Феноксиксусная кислота. 23 г хлоркротилового эфира фенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, в течение 2-х часов, при постоянном перемешивании, было прибавлено 39,8 г $KMnO_4$. Выпавший осадок перекиси марганца был оставлен на холоду до следующего утра, затем был отфильтрован, высушен и выщелачен горячей водой и вновь отфильтрован. Водный раствор был выпарен до уменьшения объема и подкислен соляной кислотой. Выпал осадок кислоты. После двухкратной перекристал-

лизации из горячей воды были выделены белые кристаллы с т.пл. 96° , что соответствует т. пл. феноксиуксусной кислоты [10]. Выход 10,2 г или 69,8 проц. от теории. Кислотное число 368,9. Для монокарбоновой кислоты $C_8H_8O_3$ теор. к. ч. 368,4.

Эта кислота, полученная нами ранее [3] окислением хлоркродилового эфира фенола перманганатом калия при нагревании, имела т.пл. 96° и получалась с выходом 68% от теории.

3-Метилфеноксиуксусная кислота. 10 г хлоркродилового эфира м-крезола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. Постепенно, при постоянном перемешивании, в течение 2-х часов было прибавлено 24 г растертого в мелкий порошок перманганата калия. Смесь была оставлена на холоду до утра, затем была отфильтрована, высушена и выщелачена горячей водой и вновь отфильтрована. Фильтрат после упаривания до меньшего объема был подкислен соляной кислотой. Выпавшая кислота была перекристаллизована из горячей воды. Кристаллы плавилась при $102-103^\circ$, что соответствует 3-метилфеноксиуксусной кислоте [11]. Выход 4,2 г, что составляет 50% от теории. Кислотное число полученной кислоты 395,7. Для монокарбоновой кислоты $C_9H_{10}O_3$ теор. кисл. число 397,5.

β -Нафтоксиуксусная кислота. 2 г хлоркродилового эфира β -нафтола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу с двумя тубусами. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов было прибавлено 3 г мелко растертого $KMnO_4$. Через несколько часов выпавшая перекись марганца была отфильтрована, выщелачена горячей водой и снова отфильтрована. Фильтрат был упарен на водяной бане для уменьшения объема и подкислен серной кислотой. Полученные кристаллы плавилась при $155-156^\circ$, что соответствует т.пл. β -нафтоксиуксусной кислоты [12]. Кислотное число полученной кислоты 274,1. Для монокарбоновой кислоты $C_{12}H_{12}O_3$ теоретическое число 274,5.

И-Третично-бутил феноксиуксусная кислота. Эта кислота получалась по методу, описанному ранее нами [6], с той разницей, что с целью уменьшения осмоления температура реакции окисления поддерживалась в пределах $0-5^\circ$ (вместо $35-40^\circ$).

2-Метокси-феноксиуксусная кислота. 2 г хлоркродилового эфира гваякола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу с одним тубусом. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов было прибавлено 4,38 г мелко растертого $KMnO_4$. Выделение кислоты проводилось как в случае β -нафтоксиуксусной кислоты. Полученная кислота имела т.пл. $115-116^\circ$, что соответствует точке плавления 2-метокси-феноксиуксусной кислоты [13]. Выход 0,66 г, что соответствует 47,1 проц. от теории. Кислотное число 307,2. Для монокарбоновой кислоты $C_9H_{10}O_4$ теоретическое кислотное число 307,7.

4-Нитрофеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркродилового

эфира *n*-нитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 10,5 г KMnO_4 в порошок в течение 2-х часов. Выделение кислоты проводилось как в случае β -нафтоксиуксусной кислоты. Полученная кислота имела т.пл. 183°, что соответствовало 4-нитрофеноксиуксусной кислоте [14]. Выход 2,8 г или 67,1 проц. от теории. Кислотное число 284,15. Для $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4$ теоретическое кислотное число 284,2.

2-Этоксифеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркродилового эфира гуэтола были помещены в круглодонную колбу и растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено в течение 2-х часов 10 г KMnO_4 в порошок. Через несколько часов перекись марганца была отфильтрована и выщелачена горячей водой. После вторичного фильтрования фильтрат был упарен на водяной бане до уменьшения объема и подкислен соляной кислотой. Выпавший осадок полученной кислоты после перекристаллизации из воды—белые, тонкие, игольчатые кристаллы с т.пл. 68°. Выход 2,5 г или 58,4 проц. от теории. Кислотное число 284,1. Для монокарбоновой кислоты $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ теоретическое кислотное число 285,1.

Гидрохинон-0-0-диуксусная кислота. 5 г хлоркродилового эфира гидрохинона были растворены в 100 мл очищенного ацетона. При постоянном перемешивании было прибавлено в течение 2-х часов 20,17 г KMnO_4 . Выделение кислоты производилось как в предыдущих случаях. После перекристаллизации из воды был выделен порошкообразный продукт телесного цвета. Полученная кислота имела т.пл. 250°, что соответствует гидрохинон 0-0-диуксусной кислоте [15].

0,0808 г вещ.; 0,1576 г CO_2 ; 0,0342 г H_2O ; %C 53,31; %H 4,78.

0,0912 г вещ.; 0,1784 г CO_2 ; 0,0394 г H_2O ; %C 53,34; %H 4,80.

C_6H_4 (OCH₂COOH)₂. Вычислено %: C 53,09; H 4,42.

Выход 3 г или 76,3 проц. от теории.

2,4-Динитрофеноксиуксусная кислота. 0,7 г хлоркродилового эфира 2,4-динитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 1,22 г мелкорастертого KMnO_4 . Дальнейшая обработка и выделение кислоты производились как обычно. После двухкратной перекристаллизации из воды были выделены кристаллы кислоты с т.пл. 147—148°, что соответствует 2,4-динитрофеноксиуксусной кислоте [16]. Выход 0,15 г или 24,2 проц. от теории.

0-Нитрофеноксиуксусная кислота. 5 г хлоркродилового эфира 0-нитрофенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона и помещены в круглодонную колбу. При постоянном перемешивании было внесено 10,5 г KMnO_4 в течение 2-х часов. Дальнейшая обработка и выделение кислоты производились как обычно. Выделенная кислота была перекристаллизована из воды. Она пла-

вылась при температуре 156,5—157°, что соответствует 2-нитро-феноксуксусной кислоте [17]. Выход 3,3 г или 76,4 проц. от теории.

4-Нитро-3-метилфеноксуксусная кислота. 5 г хлоркrotилового эфира 4-нитро-3-метилфенола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. Постепенно, при постоянном перемешивании, было прибавлено 9,81 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно. После перекристаллизации из воды были выделены белые, с желтоватыми оттенками, мелкие кристаллы, которые плавилась при температуре 141°, что соответствует 4-нитро-3-метилфеноксуксусной кислоте [18]. Выход 2,36 г или 54% от теории.

1-Метил-4-изопропил-3-феноксуксусная кислота. 5 г хлоркrotилового эфира тимола были растворены в 100 мл очищенного ацетона. В течение 2-х часов прибавлялся $KMnO_4$ в количестве 9,93 г при постоянном перемешивании. Дальнейшая обработка реакционной смеси и выделение кислоты—как обычно. Выделенная кислота была перекристаллизована из 50%-го спирта. Она плохо растворялась в горячей воде и плавилась при температуре 145—146°. Кислотное число 267,2. Для монокарбоновой кислоты $C_{12}H_{16}O_3$ теоретически кислотное число 269,2.

0,0838 г вещ.; 0,2122 г CO_2 ; 0,616 г H_2O ; %C 69,06; %H 8,16
 $C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,23 H 7,7.

Выход 1,7 г или 40% от теории.

Резорцин-00-диуксусная кислота. 3 г хлоркrotилового эфира резорцина были растворены в 100 мл очищенного ацетона. При постоянном перемешивании в течение 2-х часов прибавлено 12,1 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно.

Выделенная кислота была перекристаллизована из воды и имела т.пл. 193—194°, что соответствует резорцин-00-диуксусной кислоте [19].

2,4-Дихлорфеноксуксусная кислота. 4 г феноксуксусной кислоты, растворенных в 60 мл раствора едкого натра (2,7 г $NaOH$ в 60 мл воды) были помещены в колбу для хлорирования. Колба подогревалась на водяной бане во все время хлорирования, и температура бани поддерживалась не выше 40—70°. Было пропущено 1,5—2,4 хлора в течение 2—3 часов. По мере хлорирования, в реакционной колбе начали выпадать белые кристаллы, частично загрязненные смолой. По окончании реакции поглощения хлора уже не замечалось, и хлорирование было прекращено. Затем раствор был подкислен соляной кислотой до кислой реакции на конго и были выделены кристаллы в количестве 2,6 г, что составляет 45% от теории. После двукратной перекристаллизации из воды были выделены чистые, белые кристаллы с т.пл. 141°, что соответствует т.пл. 2,4-дихлорфеноксуксусной кислоты [20].

0,1114 г вещ.; 0,1448 г $AgCl$; %Cl 32,15.

$C_8H_6O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 32,10.

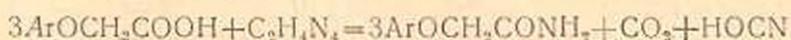
Кислотное число 251,0. Для монокарбоновой кислоты $C_8H_6O_2Cl_2$ вычислено теоретическое кислотное число 253,0.

Окисление бензил-хлоркротилового эфира. 5 г бензил-хлоркротилового эфира были растворены в 100 мл очищенного ацетона. В течение 2-х часов прибавлено 8,04 г $KMnO_4$. При подкислении серной кислотой были получены блестящие игольчатые кристаллы с т.пл. 121—122° и уксусная кислота. Температура плавления выделенного кристаллического продукта соответствует температуре плавления бензойной кислоты.

Окисление фенил-этил-хлоркротилового эфира. 10 г фенил-этил-хлоркротилового эфира были растворены в 150 мл очищенного ацетона. В течение двух часов, при постоянном перемешивании, было прибавлено 22,51 г $KMnO_4$. Выделение кислоты—как обычно. При подкислении соляной кислотой были получены белые кристаллы с т.пл. 121—122° и уксусная кислота. Температура плавления полученного кристаллического продукта соответствует температуре плавления бензойной кислоты.

Окисление хлоркротилового эфира фенола азотной кислотой. В круглодонную колбу с тубусом, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и термометром, было внесено 10 г хлоркротилового эфира фенола и 84 мл 20% HNO_3 . Реакционная смесь подогревалась на водяной бане в течение 8 часов, при постоянном перемешивании. Температура смеси поддерживалась все время не выше 70°. Реакционная смесь вначале позеленела, по мере окисления—пожелтела. После 8-часового подогревания и перемешивания желтый водный слой был отделен от маслянистого слоя. Через несколько часов выпало множество белых кристаллов, которые были отделены и высушены. В реакционную колбу, где остался еще маслянистый слой, было прибавлено еще 84 мл 20% HNO_3 , и перемешивание продолжалось еще в течение 8 часов. Через несколько часов после прекращения подогревания в реакционной колбе появилось большое количество белых кристаллов. После отсасывания кристаллы были отделены, а все водные слои были упарены в вакууме. По мере упаривания в колбе начали выпадать вначале белые, затем с желтоватым оттенком кристаллы. Все выделенные кристаллы были соединены и высушены; был определен выход полученного продукта. Кристаллы после 3-х кратной перекристаллизации из воды плавилась при температуре 96°, что соответствует температуре плавления феноксиуксусной кислоты. Выход 6,5 г или 76% от теории.

Взаимодействие арокснуксусных кислот с дициандиамидом



Амид феноксиуксусной кислоты. 7,5 г феноксиуксусной кислоты и 1,5 г дициандиамида после тщательного перемешивания были по-

мещены в маленькую однотрубную круглодонную колбу емкостью в 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником и термометром. Смесь нагревалась на голом огне в течение 8 часов. Реакция началась при 70° и протекала экзотермично. Температура смеси поддерживалась в пределах $195-220^{\circ}$ в течение всего опыта. При 180° началось выделение белых паров, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде игольчатых кристаллов. По окончании реакции смесь закристаллизовалась в темную массу. Содержимое колбы было обработано теплым хлороформом и отфильтровано от смолистых частей. После упаривания хлороформа было получено 5,2 г кристаллического осадка с буроватым оттенком. Он был перекристаллизован из бензола, а затем из воды и плавился при $101,5^{\circ}$, что соответствует амиду феноксиуксусной кислоты [21]. Выход 73,3 проц. от теории.

Амид 3-метилфеноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 7 г 3-метилфеноксиуксусной кислоты и 1,3 г дициандиамида, была помещена в маленькую колбочку с одним тубусом, снабженную термометром и воздушным обратным холодильником, и нагревалась на голом огне в течение 6 часов. Температура смеси поддерживалась в пределах $210-220^{\circ}$. Реакция протекала экзотермично и замечалось выделение белых паров и образование кристаллов в воздушном холодильнике. Обработка реакционной смеси производилась так же, как при синтезе амида феноксиуксусной кислоты. Перекристаллизация вещества была произведена из воды. Полученное вещество плавилось при температуре $111-112^{\circ}$, что соответствует амиду 3-метилфеноксиуксусной кислоты [22]. Выход амида 6,45 г или 93,2 проц. от теории.

Амид 0-нитро-феноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 0-нитро-феноксиуксусной кислоты, и 1,2 г дициандиамида, была помещена в маленькую круглодонную колбочку, снабженную термометром и воздушным холодильником, и нагрета на воздушной бане в течение 0,5 часа. Реакция началась при 70° . Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах $100-120^{\circ}$ в течение всего опыта. При нагревании же смеси до 150° замечалось слабое выделение желто-зеленых паров. По прекращении нагревания реакционная смесь закристаллизовалась в темную массу. Содержимое колбочки было обработано горячей водой и отфильтровано. На фильтре осел нерастворимый черный осадок, в фильтрате вышал мелко-кристаллический осадок оранжево-желтого цвета. Перекристаллизацией из воды было выделено 3 г вещества — 60,3 проц. от теории. Полученное вещество плавилось при температуре $186-188^{\circ}$. Амид описан в литературе [23].

0,1026 г веш.: 1,833 г CO_2 ; 0,0408 г H_2O ; % С 48,72; % Н 4,41. $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ 2. Вычислено % С 48,97; Н 4,08.

Амид 4-нитро-3-метилфеноксиуксусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 4-нитро-3-метилфеноксиуксусной кислоты и 1,30 г дициандиамида, была помещена в маленькую круглодонную

колбочку, снабженную термометром и воздушным холодильником, и подогрета на воздушной бане в течение 0,5 часа. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах 150—160°. Реакция началась при 70° и протекала экзотермично. При 110° началось выделение зеленовато-желтых паров. По прекращении нагревания смесь закристаллизовалась в черную кристаллическую массу. Обработкой хлороформом было выделено небольшое количество кристаллов с т.пл. 185—186°. Содержимое колбы было обработано горячей водой и отфильтровано. В фильтрате выпал мелкий желто-оранжевый осадок, который после двухкратной перекристаллизации из воды и высушивания плавился при температуре 186°. Было выделено 0,8 г чистого, сухого продукта, что составляет 16% от теории.

0,1011 г вещ.; 0,1920 г CO₂; 0,0482 г H₂O; % C 51,84; % H 5,18. C₉H₁₀O₄ N 2. Вычислено % C 51,43; H 4,8.

Амид-2-метоксифеноксисукусной кислоты. Смесь, состоящая из 5 г 2-метоксифеноксисукусной кислоты и 1,24 г дициандиамида, была помещена в круглодонную колбочку емкостью в 100 мл, снабженную обратным воздушным холодильником и термометром, и нагрета на голом огне в течение 3 часов. Температура поддерживалась в пределах 210—220°. Реакция протекала спокойно. По мере нагревания реакционная смесь побурела и при 220° стали выделяться белые пары, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде игольчатых кристаллов. По прекращении нагревания реакционная смесь закристаллизовалась. Содержимое колбы было обработано хлороформом. После выпаривания хлороформа было выделено 3 г (64,7 проц. от теории) кристаллов светложелтого цвета. После двухкратной перекристаллизации из воды было выделено белое вещество с желтоватым оттенком, с т.пл. 137—139°, что соответствует амиду 2-метокси-феноксисукусной кислоты [24].

Амид-2-этоксифеноксисукусной кислоты. 2 г 2-этоксифеноксисукусной кислоты и 0,8 г дициандиамида нагревались в круглодонной колбочке емкостью в 50 мл, снабженной обратным воздушным холодильником и термометром. Нагревание велось на голом огне в течение 1,5 часа. При 70° было отмечено начало реакции, дальше протекающей экзотермично. Нагревание смеси велось до 210—220°. При этой температуре реакция шла очень бурно, с выделением белых паров, которые конденсировались в воздушном холодильнике в виде кристаллов белого цвета. По окончании нагревания реакционная смесь быстро закристаллизовалась и была обработана теплым хлороформом и отфильтрована. После выпаривания хлороформа было выделено 1,8 г (90% от теории) кристаллов белого цвета, с желтоватым оттенком. После двухкратной перекристаллизации из воды были выделены белые, чистые, с желтоватым оттенком, кристаллы, с т.пл. 119—120°. Выход 0,9 г или 45% от теории.

0,0546 г вещ.; 0,1204 г CO₂; 0,0328 г H₂O; % C 61,15; % H 6,67. C₁₀H₁₂O₄ N. Вычислено C 61,02; % H 6,66.

В ы в о д ы

1. Исследована реакция и предложено объяснение химизма окисления хлоркротиловых эфиров фенолов и спиртов.

Установлено, что в результате окисления хлоркротиловых эфиров фенолов получаются с хорошими выходами соответствующие ароксиксусные кислоты, что является новым вариантом синтеза указанных соединений, имеющих применение в качестве стимуляторов роста растений.

2. Синтезировано 17 хлоркротиловых эфиров фенолов и спиртов, среди которых эфиры *m*-крезола, β -нафтола, *n*-третично-бутилфенола, *n*-нитрофенола, декалола, гуэтола, гидрохинона, α -динитрофенола, *o*-нитрофенола, 4-нитро-3-метилфенола, тимола, резорцина и фенол-этилового спирта описываются нами впервые.

3. Синтезировано 14 ароксиксусных кислот, среди которых *n*-третично-бутилфеноксиксусная, 2-этокси-феноксиксусная и 1-метил-4-изопропил-3-феноксиксусная кислоты описываются нами впервые.

4. Изучена реакция взаимодействия ароксиксусных кислот с дициандиамидом и синтезированы амиды: феноксиксусной, 3-метилфеноксиксусной, *o*-нитро-феноксиксусной, 4-нитро-3-метил-феноксиксусной, 2-этокси-феноксиксусной, 2-метоксифеноксиксусной кислот, среди которых амиды 2-этоксифеноксиксусной, 4-нитро-3-метилфеноксиксусной кислот описываются впервые.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц и Г. М. Мкрян—Изв. АН Арм. ССР, № 5—6, 17, 1944.
2. В. И. Исагулянц и Н. Г. Мухезян—Изв. АН Арм. ССР (естественн. науки), № 4, 1947.
3. В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян—ДАН Арм. ССР, вып. VII, № 1, 21, 1947.
4. Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян—ДАН Арм. ССР, IV, № 4, 1946.
5. В. И. Исагулянц и Т. А. Азизян—ДАН Арм. ССР, IX, № 1, 23, 1948.
6. М. Т. Дангян—Изв. Арм. ФАН СССР, № 9—10 (23—24), 1942.
7. М. Т. Дангян—Докторская диссертация, Ереван, 1949.
8. А. А. Петров—ЖОХ 10, 1418—24, 1940.
9. В. Д. Азатян и В. Н. Жамагорцян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), т. II, № 3, 183, 1949.
10. *Glacosa* J. pr. Ch. (2) 19, 396, 1840.
11. *Oglialoro Forte*—Gazz. 20, 508, 1890.
12. *Spica*—Gazz. 16, 441, 1886.
13. *Hem. nam. 85490*—Frdl., 4, 1114.
14. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc. 39, 1437, 1917.
15. *Garter, Lawrence*—Soc., 77, 1226, 1900.
16. *Pratesi, Gazz.*—22, 1, 242, 1892.
17. *Majer, Dnczmal*—Ber. 46, 3378; *Kym. J. pr* (2) 55, 123, 1892; *Phate*—J. pr. Ch. (2) 29, 148, 1844.

18. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc., **39**, 2200, 1917.
 19. *Gabriel*—Ber. **12**, 1640, 1879.
 20. *Haskelberg, J.*—Org. Chem. V. **12**, № 3, 426, 1947.
 21. *Fritzsh J.*—pr. ch. (2) **20**, 227, 1840.
 22. *Forté*—Gazz. **22**, II, 544, 1892.
 23. *Heidelberger*—J. Am. Chem. Soc., **39**, 2421, 1917.
 24. *Нел. пат.*—№ 108342, С. 1900, 1, 1177.
 25. *Г. М. Мкрян*—Изв. АН Арм. ССР, (физ.-мат., ест. и тех. науки), **1**, № 3, 259, 1948.

Վ. Ի. Բաղդուլյանց, Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ազգային Գիտությունների Ինստիտուտի Իսպանացի Ինստիտուտի իսպանացի գիտնական, և **Թ. Ա. Ազիզյան**

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՁԸ
ԱՐՕՔՍԻԲԱՏՍԵԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏՅՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵԶԱՆԱԿ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Այնտիլենի քլորիդի դարդացման շնորհիվ վինիլային ախիլ քլորիդները զատում են մասշնիկ կլանյութեր զանազան հետազոտությունների համար: Այդ ախիլ քլորիդներից մեկն է՝ 1,3-դիքլոր-2-բուտենը, որն ուսումնասիրվել է տարբեր ուղղություններով: Այդ ուղղություններից մեկն է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի և նրա ածանցյալների օքսիդացման սեպիտիկացումը:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է ֆենոլների և մի քանի սպիրտների քլորիդային կլանյութերի օքսիդացման սեպիտիկացումը: Բազմաթիվ օրինակներով ապացուցված է, որ օքսիդացման սեպիտիկային ուղղությունը կախված է քլորիդային կլանյութերի կառուցվածքից:

Կատարված հետազոտության հիման վրա բացատրված է սեպիտիկային քլորիդը և առաջարկված է արօքսիդացման ֆունկցիոնների ստացման նոր եղանակ, որը չի պահանջում քլորացման ֆունկցիոնների օդազերծում: Առաջարկվող մեթոդը նոր հնարավորություններ է ստեղծում արօքսիդացման ֆունկցիոնների սինթեզի առարկեղծում: Բնչպես հայտնի է, արօքսիդացման ֆունկցիոնները կիրառություն ունեն որպես բույսերի աճին նպաստող նյութեր:

Որպես կլանյութեր սինթեզված են 17 զանազան քլորիդային կլանյութեր, որոնցից 13-ը դրականությամբ մեջ չեն նկարագրված:

Ֆենոլների քլորիդային կլանյութերի օքսիդացմամբ ստացված են 14 համապատասխան արօքսիդացման ֆունկցիոններ, որոնցից 3-ը չեն նկարագրված դրականությամբ մեջ:

Ուսումնասիրված է նաև դիցիանդիամիդի սեպիտիկացման արօքսիդացման ֆունկցիոնների հետ և լավ էլքերով ստացված են մի շարք արօքսիդացման ֆունկցիոնների համապատասխան ամիդները:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян и Н. Г. Мушегян

Синтез и исследование серусодержащих соединений
на базе 1,3-дихлорбутена-2

С о о б щ е н и е I*

Соединениям серы, как известно, принадлежит важная физиологическая и производственно-практическая роль. Однако из многих возможных типов серусодержащих соединений только немногие встречаются в растительных и животных организмах. Сравнительно мало получено этих соединений и синтетически. В числе природных физиологически важных соединений серы имеются также построенные по типу простейших меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, как, например, γ -²-гидроксипропил-метилсульфид (соя), дивинилсульфид (черемша), диаллилсульфид, диаллилдисульфид, аллил-пропил-дисульфид (чеснок), 1-пропенил-вторично-бутил-дисульфид, цистеинцистин и т. д.

Интерес к содержащим серу соединениям возрастает также по другим причинам, например, фактом изостеричности двухвалентной серы—S—и группы—СН=С—и рядом удивительных сходств в физических, химических и физиологических свойствах содержащих эти структуры изостеров.

За последние годы в отечественной и иностранной литературе часто появляются работы, посвященные синтезу и изучению свойств серусодержащих соединений, в том числе и сульфидов и дисульфидов, например, ди-(метилаллил)-сульфида, ди-(метилаллил) дисульфид, аллилсульфида и т. д., с целью выяснения их пригодности для борьбы с вредителями сельского хозяйства и с микроорганизмами, а также для использования их в качестве промежуточных продуктов при получении красок и т. д.

В 1941—42 гг. В. Д. Азатяном и М. И. Аракелян [1] были получены некоторые производные 1,3-дихлорбутена-2—отхода промышленности, отчасти с целью выяснения их пригодности для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Из этих производных нитрил оказался довольно эффективным средством против некоторых вредителей, в частности против амбарных вредителей зерна (долгоносиков), распространенных и причиняющих существенный вред на хранили-

* Доложено на сессии Уч. совета Хим. ин-та АН Арм. ССР 20 XI 1950 г.

щак зерна. Существенным недостатком нитрила являлось то, что для его получения требовались цианистые натрий или калий, или цианплав, требующие особых предосторожностей при обращении с ними.

Нам казалось, что для борьбы с вредителями могут представить интерес также другие производные 1,3-дихлорбутена-2, содержащие серу: ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2$, алкил (или арил)-(3-хлорбутен-2-ил) сульфиды, $\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$ и ди(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид, $\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2$, ввиду наличия в их молекуле серы и хлора, применение соединений которых, а также элементарной серы, в практике сельского хозяйства хорошо известно. Хлор, однако, должен быть не слишком активным, чтобы не повредить и самим растениям, подлежащим защите от вредителей. Таким хлором должны были быть третичные атомы хлора в намеченных к синтезу сульфидах и дисульфид-у атомов углерода, связанных двойной связью.

Наше предположение подкреплялось также литературными данными. Например, в одном из американских патентов 1936 г. [2] указывается на ценность, именно против вредителей сельского хозяйства, двух соединений, имеющих относительно сходные с упомянутыми выше сульфидом и дисульфидом строение и состав, но не со-

державших хлора: ди-(метилаллил) сульфида, $(\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2)_2\text{S}$ и
ди-(метилаллил) дисульфида, $(\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2)_2\text{S}_2$. Имеются указания

и на то, что некоторые органические сульфиды, например, аллил- и пропилсульфиды, являются довольно активными препаратами против стафилококков, стрептококков, тифозных бацилл и т. п., убивая многих из них при разбавлении 1:1000—1:500 [3].

Попытки получить сульфид из 1,3-дихлорбутена-2 были сделаны одним из нас в 1941—42 гг. Опыты проводились с безводным сернистым натрием в спиртовом растворе. Сульфид получить не удалось. Получалось лишь небольшое количество темнокоричневого цвета густого, прозрачного масла, неизменяющегося при хранении в течение ряда лет, но моментально переходящего в высокополимерный, тягучий, каучукоподобный продукт под действием спирта. Эти работы тогда были прерваны и вновь были начаты лишь в 1949 г.

Просмотр литературы последних лет дал новый материал, подтверждающий возможность практического значения намеченных нами к синтезу и испытанию сульфидов. Так, по американским данным 1944 г. [4] метилаллилдисульфид оказался весьма эффективным также против мясных мух, сохраняя свою силу в течение двух недель при применении на овцах. По другим данным [5] слабый

раствор метилаллилсульфида, а также дибутилсульфид, обладают отталкивающей или убивающей способностью в отношении вредителей.

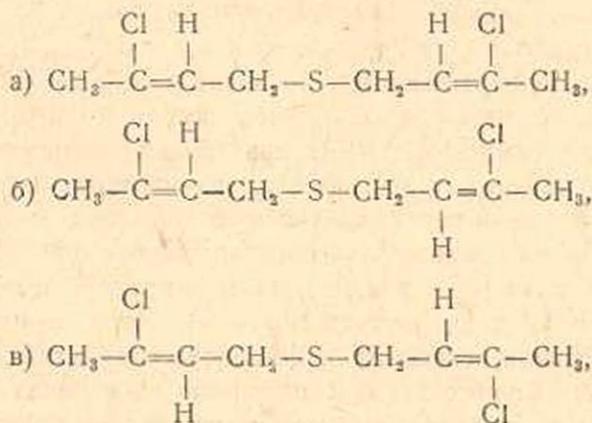
Имеются также указания на то, что алкениловые сульфиды могут быть использованы также в качестве промежуточных продуктов при получении красок и т. п. [6].

Таким образом, казалось вероятным, что ди-(3-хлорбутен-2-ил)-сульфид, алкил-(или арил)-(3-хлорбутен-2-ил) сульфиды и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид будут обладать некоторой токсичностью, может быть достаточной для борьбы против грибных заболеваний, паразитов или других вредителей сельскохозяйственных культур.

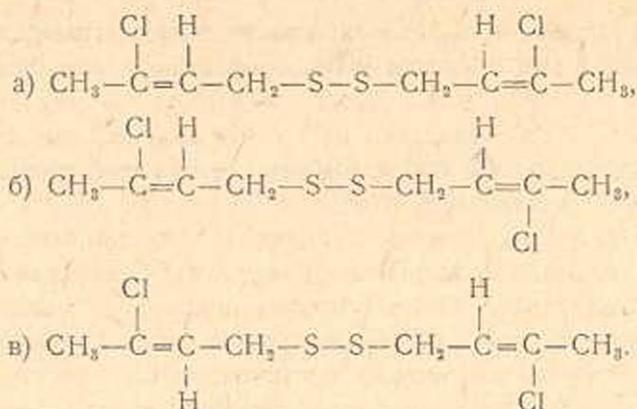
Нами просинтезированы: ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид. Первые два сульфида и дисульфид были переданы на испытание в Институт фитопатологии и зоологии АН Арм. ССР против вредителей сельского хозяйства. Предварительные результаты испытаний в 1949—1950 гг. показали, что эти соединения проявляют выраженные акарицидные свойства. В ряде случаев они вызывали гибель причиняющих существенный вред хлопковым полям подгрызающей совки и паутинного клещика хлопчатника и его личинок на 50—100%.

Для сравнения с эффективностью наших сульфидов был просинтезирован и передан на испытание также диаллилсульфид.

Поскольку в состав синтезируемых нами сульфидов и дисульфида входил хлорбутениловый остаток 1,3-дихлорбутена-2, то на основании работ Азатяна и Жамагорцяна [7] по выделению стереоизомеров 1,3-дихлорбутена-2 и получению стереоизомерных пар эфиров из него и фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов следовало ожидать образование стереоизомеров и в случае сульфидов и дисульфида. Например, для ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида следовало ожидать образование стереоизомеров:



а в случае, например, дисульфида:



Учитывая прежние наши неудачи по синтезу сульфида из 1,3-дихлорбутена-2 и безводного сернистого натрия в спиртовом растворе, растворитель-спирт был заменен водой. Это изменение не только привело к положительному результату, но и обеспечило высокие выходы сульфида, достигающие 76,4%, а в лучших опытах 85,3% теоретического выхода.

При первых наших удачных опытах по получению этого сульфида мы получали одну единственную фракцию, кипящую при 115°/11 мм, а при синтезе дисульфида—две фракции, кипящие: а) при 147°/16 мм и б) при 158,5—161°/15 мм, могущие быть чистыми изомерами или смесью отдельных изомеров в различном соотношении.

Для выяснения вопроса возможности образования теоретически ожидаемых стереоизомерных форм сульфида и дисульфида и характера двух полученных нами фракций дисульфида мы учли установленный Азатяном и Жамагорцяном [7] тот факт, что при получении малых количеств продуктов присоединения 1,3-дихлорбутена-2 и при неосторожной перегонке полученных при этом продуктов выделить изомеры не удастся вследствие легкого перехода высококипящего изомера в низкокипящий. Мы приготовили сравнительно большое количество сульфида (из 295 г дихлорида и 285 г девятиводного сульфида натрия) и перегнали его, по возможности соблюдая условия, предотвращающие изомеризацию высококипящего изомера в низкокипящую форму (избежание перегрева). Было установлено, что каждый раз, при повторных перегонках, значительная часть более высококипящих фракций переходила в низкокипящую форму.

Такой результат согласуется и подтверждается установленным Азатяном и Жамагорцяном [7], а также Хатч и Бэллин [8] фактом наличия стереоизомеров 1,3-дихлорбутена-2 и получением стереоизомерных пар эфиров фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов [7], как и фактом перехода, при повторных перегонках или при нагревании изомера с более высокой температурой кипения в низкокипящую форму, как в случае этих эфиров и 1,3-дихлорбутена-2 [7], так и в случае, например, 2-бромбутена-2 [9] и 1-бромбутена-1 [10] и др.

Факт получения стереоизомеров дисульфида явствует из выделения двух основных фракций, кипящих при $147^{\circ}/16 \text{ мм}$ 52,25% и при $158,5-161^{\circ}/16 \text{ мм}$ 47,75% общего выхода.

Интересно отметить, что разница в температурах кипения полученных Азатыном и Жамагорцян стереоизомерных пар эфиров из 1,3-дихлорбутена-2 примерно такая же ($7-17^{\circ}$) [7].

Из химических свойств сульфидов нами были изучены возможность отщепления элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, окисление его азотной кислотой и перманганатом калия, действие на него металлического никеля по Рэнею и окисление азотной кислотой аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида.

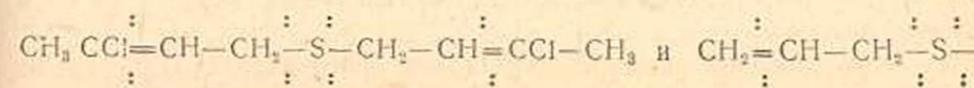
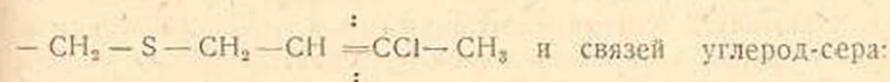
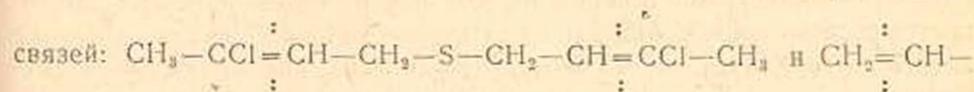
С целью отщепления элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида последний обрабатывался спиртовым раствором едкого кали, взятого в разных опытах с избытком от 25 до 100%, кипячением в круглодонной колбе с обратным холодильником. Несмотря на изменения условий реакции, нам не удалось получить достаточно чистый дибутинилсульфид, хотя почти чистый дибутиниловый эфир из ди-(3-хлорбутен-2-ил)-ового эфира, путем отщепления двух молекул HCl, по данным Г. М. Мкряна [11], получается легко, с 54%-ым выходом.

Полученный нами результат можно объяснить трудностью, может быть в условиях наших опытов, полного отщепления элементов HCl от сульфида (влияние атома серы).

Как известно, алкилсульфиды, как и ароматические, окисляются азотной кислотой (уд. в. 1,2-1,3) с образованием сульфоксидов, а при нагревании их или сульфоксидов с дымящей азотной кислотой в запаянной трубке при 100° образуются сульфоны [12]. В качестве окислителей сульфидов упоминаются также 30%-ая перекись водорода в ледяной уксусной кислоте, перекись бензоила, хромовая кислота, пербензойная кислота, окислы азота, гипохлорит натрия и др.

Из высших сульфидов, например, из диизобутилсульфида, сульфоксиды получают только при действии конц. азотной кислоты, а эти сульфоксиды переходят в сульфоны при действии перманганата калия.

В случае ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, на основании их структуры, можно было ожидать, что окисление может произойти как с разрывом цепи по месту двойных



— $\text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} = \overset{\cdot}{\text{C}}\text{Cl} - \text{CH}_3$, с образованием кислот $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{OS}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, CH_3COOH , $\text{COOH}-\text{COOH}$, H_2SO_4 и т. п., так и без разрыва цепи, с образованием сульфоксида или сульфона, как это происходит в случае ряда органических сульфидов.

Окислением обонх упомянутых сульфидов 25%-ой азотной кислотой была получена щавелевая кислота, что свидетельствует о том, что окисление этих сульфидов в наших условиях протекает довольно легко, одновременно по месту двойных связей и по месту связи сера-метиленовые группы.

При применении более концентрированной азотной кислоты или перманганата в водной среде сульфиды полностью разлагались на более простые продукты.

Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида перманганатом калия в ацетоне был получен сульфоксид.

Известно, что никель, приготовленный по Рэнею, обладает большим сродством как к органической, так и к неорганической сере. Из органических соединений серу он удаляет в водном или спиртовом растворе обычно на холоду [13]; при этом одновременно происходят, как побочные реакции, восстановление и выделение водорода.

Действием никеля по Рэнею на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид был получен ожидаемый 2-хлорбутен-2.

Были поставлены опыты также по выяснению действия на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид серной кислоты (возможность сернокислотного гидролиза—образования дикетона), металлических натрия и цинка, хлорноватистой кислоты и брома и иода. Однако, выделить индивидуальные продукты взаимодействия сульфида с упомянутыми реагентами не удалось. Под действием серной кислоты сульфид на холоду выделяет хлористый водород в течение ряда дней и в конце концов превращается в хрупкую, блестящую черную массу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

СИНТЕЗ ДИ-(ХЛОРБУТЕН-2-ИЛ) СУЛЬФИДА

К подогретому до 80—90° насыщенному или почти насыщенному водному раствору сульфида натрия в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, при постоянном нагревании и перемешивании приливается рассчитанное количество 1,3-дихлорбутена-2. Реакция протекает энергично и длится 30—45 минут. После того, как прилит весь дихлорид, подогревание и перемешивание реакционной смеси продолжается еще 30 минут. Желтый маслянистый слой остывшей реакционной смеси отделяется от водного слоя, промывается водой, сушится над хлористым кальцием и перегоняется в вакууме из колбы с елочным дефлегматором.

Этим способом нами многократно был приготовлен сульфид как из

небольших (десятков г) так и из больших количеств (нескольких сот г). Так, например:

1. Из 20 г безводного сернистого натрия, растворенного в 60 мл воды, и 25 г дихлорида были получены:

I фракция, кипящая при $103-115^{\circ}/11$ мм—0,5 г,

II фракция, кипящая при $115^{\circ}/11$ мм—15 г,

III—остаток—густая масса темного цвета—небольшое количество.

II фракция представляет из себя желтое масло со специфическим, неприятным, вязким запахом. Физические константы:

d_4^{20} 1,1661; n_D^{20} 1,5310, M по Рау 209,97; 213,14; MR_D 56,11.

$C_8H_{12}Cl_2SF_2$. Вычислено: M 211,15; MR_D 56,032.

Хотя исходные материалы, возможный ход реакции и определение молекулярного веса не оставляли сомнения в том, что полученное соединение является ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфидом, все же образец продукта был передан на определение содержания в нем хлора по Кариусу. Результаты анализа:

0,1103 г вещ. : 0,1492 г AgCl.

0,1156 г вещ. : 0,1577 г AgCl.

Найдено %: Cl 33,48; 33,77.

$C_8H_{12}Cl_2S$. Вычислено %: Cl 33,58.

Таким образом, все данные подтверждают, что вещество это ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, не описанный в литературе. Выход (15 г) составляет 85,3% теоретического количества. По предварительным данным испытаний сульфид эффективен против наносящего большой вред хлопковым полям клещика хлопчатника, а также против подгрызающей совки.

2. Этим же способом в реакцию были введены 295 г дихлорида и 285 г девятиводного сульфида натрия в 75 мл воды. Продукт реакции был перегнан по возможности осторожно—без перегрева. Были получены фракции:

I—кипящая при $96,5-97,5^{\circ}/2-3$ мм—желтое масло, 91 г, 53,59% общего выхода,

II—кипящая при $100-102^{\circ}/2-3$ мм—оранжево-розового цвета, 48,8 г, 28,74% общего выхода,

III—кипящая при $104-106^{\circ}/2-3$ мм— $140^{\circ}/2-3$ мм—вишневого цвета, 30,0 г, 17,72% общего выхода.

Более половины этой фракции перегналось при $104-106^{\circ}/2-3$ мм.

IV—остаток 13,8 г.

При попытке продолжать отгонку остаток разлагается.

II фракция была перегнана (из другой колбы) вторично. При этом были получены фракции:

1. Кипящая при $93,5-94,5^{\circ}/2-3$ мм—светло-желто-зеленого цвета, 35,3 г.

2. Кипящая при $96-97^{\circ}/2-3$ мм—10,45 г.

3. Остаток—прозрачное масло—2,1 г.

К этому остатку была прилита III фракция и смесь была перегнана заново. Были получены фракции:

А. Кипящая при $98-102^{\circ}/2-3$ мм—11,3 г,

Б. кипящая при $103-130^{\circ}/2-3$ мм—в начале темножелтого цвета, затем покрасневшая—19,0 г,

В. остаток—густой, темного цвета—1,2 г.

При повторной перегонке фракции Б получены:

а) кипящая при $98-102^{\circ}/2-3$ мм—светло-желто-зеленого цв. 4,5 г

б) " " " $103-112^{\circ}/2-3$ мм " " " " 3,9 г

в) " " " $113-132^{\circ}/2-3$ мм—желтого цвета " " " " 9,65 г

г) остаток—темного цвета " " " " 0,9 г

Таким образом, в просинтезированном ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфиде несомненно наличие стереоизомеров, из которых высококипящие при повторных перегонках переходят в низкокипящую форму.

Синтез аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

К подогретому раствору 48 г девятиводного сернистого натрия в 30 мл воды была прилита смесь из 25 г 1,3-дихлорбутена-2 и 24,2 г аллил-бромиды. Реакционная смесь кипятилась 2 часа при постоянном перемешивании. По охлаждении смеси верхний слой был обработан как в предыдущем случае и перегнан в вакууме. Были получены, как и следовало ожидать, диаллилсульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид почти в равных количествах (по 20—25% от общего выхода).

Фракция аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида была перегнана вторично. Она кипела при $78-80^{\circ}/12$ мм.

Ее константы: d_4^{20} 1,061; n_D^{20} 1,5125; MR_D 46,407.

$C_7H_{11}ClS$. Вычислено: MR_D 46,547

Содержание серы:

0,1054 вещ. : 0,1496 $BaSO_4$.

0,1045 вещ. : 0,1488 $BaSO_4$.

Найдено % : S 19,48; 19,54.

$C_7H_{11}ClS$. Вычислено % : S 19,69.

Исходные материалы, возможный ход реакции и данные по определению молекулярной рефракции и содержания серы подтверждают, что просинтезированный сульфид является аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфидом, не описанным в литературе.

Синтез диаллилсульфида—проведен также, как синтез предыдущих сульфидов. Реакционная смесь из 120 г сернистого натрия в 20 мл воды и 121 г бромистого аллила кипятилась 12 часов. После обычной обработки верхнего слоя перегонкой при 680 мм давления был получен диаллилсульфид с т. кип. $136-137^{\circ}$, с выходом 57% теоретического количества.

Синтез ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфида

1. Приготовление дисульфида натрия

Нужный для синтеза дисульфид натрия готовился нами из сернистого натрия ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и элементарной серы путем их сплавления.

В круглодонной колбе с длинным горлом расплавлялось на электрической плитке 48 г (0,2 моля) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и при подогревании и встряхивании прибавлялось по частям 6,4 г серы, до полного ее растворения, что происходило за 10—15 минут. Масса приобретала темнооранжевый, бурый цвет и резкий, неприятный запах.

2. Приготовление ди-(хлорбутенил) дисульфида

К полученному горячему дисульфиду натрия, подогреваемому на электрической плитке, в течение 15 минут приливалось по частям, при непрерывном встряхивании, 50 г (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Происходила энергичная реакция с разогреванием смеси. После прибавления всего дихлорида встряхивание продолжалось еще 30 минут. В колбе появлялся обильный кристаллический осадок — NaCl . К охлажденной до комнатной температуры смеси приливалось немного воды до полного растворения NaCl , маслянистый слой отделялся от водного, сушился над CaCl_2 и перегонялся в вакууме из колбы Клайзена.

Получены фракции, кипящие:

I—до $50^\circ/15$ мм—непрореагировавший 1,3-дихлорбутен-2; очень мало;

II—при $123-148^\circ/15$ мм—буро-желтого цвета—19,6 г;

III—остаток.

При повторной перегонке II фракции были получены фракции, кипящие при:

1— $137-147^\circ/16$ мм—несколько капель;

2— $147^\circ/16$ мм, d_4^{20} 1,18575; n_D^{20} 1,5494; желтое масло с резким неприятным, вязким запахом; 9,3 г;

3— $147-157^\circ/16$ мм—несколько капель;

4— $158-162^\circ/15$ мм—8,5 г;

5—остаток—около 1 г.

После прекращения перегонки и вакуума в остатке протекала энергичная реакция, несомненно начавшаяся еще при перегонке, с выделением HCl и H_2S и постепенным затвердеванием массы, нами ближе не изученная.

Фракция „2“ составляет 52,25 %, фракция „4“ — 47,75 % общего выхода.

Фракция „4“ была перегнана снова. При этом были получены фракции, кипящие при:

а) $146-158,5^\circ/15$ мм—несколько капель;

б) $158,5-161^\circ/15$ мм—желтое масло с резким неприятным, вязким запахом;

в) остаток—около 1,5 г—подвергается такому же изменению (выделение газов, затвердевание), как и остаток „5“ предыдущей перегонки.

Для фракции (б) определены константы: d_4^{20} 1,2175; n_D^{20} 1,5656; MR_D 65,1237.

$C_8H_{12}Cl_2S_2F_2$. Вычислено: MR_D 64,164.

Таким образом, получающийся в случае этого дисульфида основной продукт при повторных и тщательных разгонках удалось разделить на две отдельные фракции: на кипящую при 147°/16 мм (52,25% общего выхода) и на кипящую при 158,5—161°/15 мм (около 45% общего выхода).

Для сравнения с этим методом получения мы попытались синтезировать дисульфид также из 1,3-дихлорбутена-2 и $Na_2S_2O_8$ (иода—в качестве восстановителя²—методом Н. Е. Westlake и G. Dishesty [14]. Однако получить дисульфид этим методом не удалось. Было выделено лишь кристаллическое вещество, нами ближе пока еще не изученное.

Ряд опытов показал, что сырой дисульфид до перегонки должен быть хорошо высушен и очищен от механических примесей; иначе при перегонке он энергично разлагается с выделением HCl и H_2S , превращаясь в смолоподобную массу со специфическим, не приятным запахом.

Тоже происходит и при более или менее длительном нагревании или плохом вакууме.

В одном случае продукт реакции не удалось перегнать из-за энергичной реакции, начавшейся в нем от нагревания, с выделением HCl и H_2S и продукт полностью превратился в твердую массу.

Чистый дисульфид перегоняется хорошо, без разложения.

Отщепление элементов хлористого водорода от ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида.

Сульфид обрабатывался спиртовым раствором едкого кали, взятого в разных опытах с излишком от 25 до 100%, кипячением в круглодонной колбе с обратным холодильником. При прибавлении сульфида к спиртовому раствору едкого кали смесь окрашивается в красный цвет и слегка разогревается.

Кипячение в разных опытах длилось от 7 до 16 часов. Вскоре после начала кипячения наблюдается постепенное выделение осадка—KCl. По окончании кипячения реакционная масса фильтровалась, промывалась водой для удаления спирта, щелочи и соли, сушилась над безводным сульфатом натрия и переговлялась в вакууме. Несмотря на изменения условий реакции (продолжительности нагревания и количества КОН), ни в одном из поставленных шести опытов нами не был получен достаточно чистый продукт полного отщепления HCl-дибутинилсульфид.

Окисление ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

А. Азотной кислотой

Реакция проведена в колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, на водяной бане, при температуре 70—95°. К 4,2 г сульфида было прилито малыми порциями 75 мл 25%-ой азотной кислоты в течение 3 часов. Сульфид постепенно реагировал с азотной кислотой, что было заметно по уменьшению количества сульфида на дне колбы и по выделению окислов азота. После того, как весь сульфид вошел в реакцию, смесь была дополнительно нагрета 1—1½ часа. Она была совершенно прозрачная, бледно-зеленовато-желтого цвета.

После выпаривания смеси на водяной бане до малого объема выпали бесцветные кристаллы, плавившиеся после перекристаллизации из воды при 100—101°. Анализ на содержание серы—отрицательный. Температура плавления щавелевой кислоты 101°.

Б. Перманганатом калия

К 7,35 г сульфида в 25 мл ацетона небольшими порциями было прибавлено при непрерывном взбалтывании в течение 1-го часа 22 г перманганата калия в 100 мл ацетона.

Прибавление перманганата велось осторожно, с целью избежать разогревание массы. Иногда смесь охлаждалась водой. Она была оставлена на ночь. После отфильтрования реакционной массы и отгонки ацетона из фильтрата остаток закристаллизовался в колбе. Очищенные водой и высушенные кристаллы в виде бесцветных пластинок плавилась при 79—80°. Результаты анализа:

0,1000 г вещ. : 0,0956 г BaSO₄.

0,1020 г вещ. : 0,0982 г BaSO₄.

Найдено % : S 13,12; 13,22.

C₈H₁₂O₂Cl₂S. Вычислено % : S 13,17.

0,1050 г вещ. : 0,1254 г AgCl.

Найдено % : Cl 29,55.

Вычислено % : Cl 29,22.

Окисление аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида

4,5 г аллил-хлорбутенилсульфида были окислены 75 мл 25%-ой азотной кислоты в тех же условиях. Были получены бесцветные кристаллы, плавящиеся после перекристаллизации из воды при 100—101,5°.

Действие никеля по Рэнею на ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид

А. К 6,5 г сульфида в круглодонной колбе с обратным холодильником было прибавлено 25 г никеля по Рэнею в 250 мл абсолютного спирта. Смесь сразу же разогрелась и спирт закипел. Смесь была прокипячена подогреванием на водяной бане в течение 9 часов

и после отфильтрования была перегнана из колбы с елочным дефлегматором. Фракция, перегнавшаяся до 75° , была собрана отдельно. К ней была прибавлена вода. Смесь разделилась на два слоя. Верхний слой имел специфический, напоминающий хлоропрен, запах. Ввиду небольшого количества не был очищен и высушен; n_D^{20} 1,3413.

Для 2-хлорбутена-2, по данным А. А. Петрова и А. Ф. Сапожниковой [15], температура кипения $64-68^{\circ}$; d_4^{15} 0,9220; n_D^{15} 1,4232.

Б. Аналогичный опыт, проведенный в водной среде, результата не дал.

В ы в о д ы

1. На базе отхода промышленности 1,3-дихлорбутена-2 и сульфида и дисульфида натрия просинтезированы и впервые описаны ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил)-дисульфид.

Выходы составляют соответственно.

2. Установлено, что ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид образуются в виде стереоизомеров. Высококипящие изомеры, как и в случае изомерных хлоркротиловых эфиров фенола, гваякола и бензилового и октилового спиртов, при слабом нагревании (повторные перегонки) постепенно переходят в низкокипящую форму. При нагревании ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и дисульфида в течение непродолжительного времени происходит разложение этих соединений с выделением HCl и H_2S и осмолением продукта.

3. В противоположность ди-(3-хлорбутен-2-ил)-овому эфиру, ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид при обработке спиртовым раствором KOH отщепляет элементы хлористого водорода с большим трудом, причем выделить чистый дибутинилсульфид пока не удалось.

4. Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида и аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида 25%-ой азотной кислотой получается щавелевая кислота. Окислением ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида перманганатом калия в среде ацетона получается сульфоксид.

5. Металлический никель по Рэнею отщепляет атом серы из молекулы ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфида, с образованием 2-хлорбутена-2.

6. Ди-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид, аллил-(3-хлорбутен-2-ил) сульфид и ди-(3-хлорбутен-2-ил) дисульфид при предварительных испытаниях показали выраженные акарицидные свойства против подгрызающей совки и паутинного клещика хлопчатника (*Tetranychus urticae*) и его личинок, вызывая их гибель на 50—100%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян и М. И. Аракелян—Научно-исслед. работы хим. ин-тов и лаб. АН СССР за 1941—43 гг., 310, 1945.
2. Ам. пат. 2,043,941—Ind. Eng. Chem., **33**, 115, 1941.
3. A. Morel, A. Rochaix, L. Perrot и Santaville—Compt. rend. Soc. Biol.: **124**, 188, 1937; C. A. 1937, 5009^r.
4. Pub. Am. Assoc. Advancement Sci., № 20, 206, 1943; C. A. 1944, 1833^b.
5. J. Econ. Entomol., **39**, 589, 1946; C. A., 1947, 2527^{c,d}.
6. Ам. пат. 2,446,072, 1948; C. A., 1948, 7786^b.
7. В. Д. Азатян и В. Н. Жалагорцян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), II, № 3, 183, 1949.
8. L. F. Hatch и S. G. Ballin—J. Am. Chem. Soc., **71**, 1039, 1949.
9. Wistlicenus—Lieb. Ann., **250**, 236; **313**, 216, 242.
10. Lepingl—Bull. Soc. Chim. (4), **39**, 746.
11. Г. М. Мкрян—Изв. АН Арм. ССР (физ.-мат., естеств. и тех. науки), I, № 3, 259, 1948.
12. Зайцев—Lieb. Ann., **144**, 153, 1867.
13. Bougault и согр.—Compt. rend., **208**, 657, 1939; Bull. Soc. Chim., **6**, 34, 1939. Mazingo—J. Am. Chem. Soc., **65**, 1013, 1943.
14. H. E. Westlake и G. Dushesty—J. Am. Chem. Soc., **64**, 143, 1942.
15. А. А. Петров и А. Ф. Сапожникова—Ж О Х, т. VII, в. 2, 476, 1937.

Գ. Գ. Ազատյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քելիսյան եվ Ն. Գ. Մուսխղյան

ԾՆՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻՔԼՈՐ 2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄՈՎ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ծճուժրի միացությունները ֆիզիոլոգիական և արտադրական-գործնական կարևոր դեր են խաղում: Սակայն ծճուժրի հնարավոր բազմաթիվ ախտերով միացություններից միայն քչերին կարելի է հանդիպել բուսական և կենդանական օրգանիզմների մեջ: Համեմատաբար սակավաթիվ են նաև արհեստականորեն ստացվածները:

Վերջին տարիների ընթացքում հայրենական և արտասահմանյան գրականության մեջ հաճախ են հանդես գալիս ծճուժր պարունակող միացությունների, այդ թվում նաև սուլֆիդների և դիսուլֆիդների, սինթեզին և հատկություններին նվիրված աշխատություններ, որոնց նպատակն է պարզել այդ միացությունների պիտանիությունը գյուղատնտեսության մասնատուների և ախտածին միկրոօրգանիզմների դեմ պայքարի գործում, ինչպես նաև այլ նպատակներով:

Հավանական համարելով, որ արտադրության թափփուկ 1,3-դիքլոր-2-բուտանից կարելի է ստանալ ծճուժր պարունակող այնպիսի միացություններ, որոնք շնորհիվ մուլեկուլի մեջ ծճուժրի և քլորի ատոմների առկայության կարող են պիտանի լինել գյուղատնտեսության մասնատուների դեմ պայքարելու նպատակով և հաշվի առնելով գրականության մեջ հիշատակված որոշ սուլֆիդների հնարավոր պիտանիությունն այդ ուղղությամբ, մենք սինթեզել, ուսումնասիրել և բնութագրել ենք գրականության մեջ հնկարագրված դի-(3-քլոր-2-բուտանիլ), ալիլ-(3-քլոր-2-բուտանիլ) սուլֆիդները և դի-(3-քլոր-2-բուտանիլ)դիսուլֆիդը:

Դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ) սուլֆիդը և դի-(3-քլոր-2-բուտենիլ) դիսուլֆիդը ստացված են տարածական իզոմերները ձևով: Պարզված է, որ բարձր եռացող իզոմերները տաքացվելիս փոխարկվում են ցածր եռացող ձևերին:

Ուսումնասիրված են երկու սուլֆիդների օգտագործումը և մեկի քիմիական մի շարք հատկությունները:

Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի Ծիտոպաթոլոգիայի և Կենդանաբանությունից ինստիտուտում 1949—1950 թթ. կատարվել է մեր սինթեզված երեք միացությունների նախնական ուսումնասիրությունը բամբակենու որոշ վնասատուների դեմ պայքարելու նպատակով պիտանությունից: Ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ փորձարկված նյութերը բամբակի դաշտերին զգալի վնաս հասցնող բամբակենու ստալնատիգին (*Tetranychus urticae*) թե հասուն և թե թրթուր վիճակում լսրու և բամբակենու վրա ոչնչանում է 50—100 անոսով:

Սուլֆիդներից մեկի նախնական փորձարկությունը կրճող սովիայի դեմ նույնպես որոշ հույս է ներշնչում այդ սուլֆիդի, որպես պայքարի միջոցի, պիտանությունից մասին:

Փորձարկման նախնական այս արդյունքները հույս են ներշնչում, որ սինթեզված, ինչպես և նոր սինթեզվելիք նման միացությունները կարող են պիտանի դուրս դալ դյուրանատեսական որոշ վնասատուների դեմ պայքարելու գործում: Ուստի անհրաժեշտ է շարունակել աշխատանքն այդ միացությունները սինթեզելու և փորձարկելու ուղղությամբ:

Г. П. Багдасарян

О механизме внедрения и этапах формирования Тежсарской щелочной интрузии в Армении

Тежсарская щелочная интрузия обнажается в средней части Памбакского хребта в Армянской ССР на площади около 65 км². Верхняя доступная наблюдению часть интрузии размещена в мощной толще вулканогенных пород среднего и верхнего эоцена, давая с ними отчетливо выраженные пирогенные контакты.

В возрастном отношении интрузия принадлежит к последней фазе интенсивно проявленного на Памбаке предолигоценного магматического цикла.

Геологические исследования автора, сопровождавшиеся крупномасштабной съёмкой, и собранный при этом большой фактический материал позволили наметить основные этапы формирования рассматриваемой щелочной интрузии; этому вопросу посвящается настоящая статья.

Общие данные

Тежсарская щелочная интрузия отличается оригинальностью своей структуры, подобие которой на Кавказе нами неизвестно. Интрузия на современном уровне эрозионного среза представлена двумя резко отличающимися по структуре телами: центральным штоком и кольцеобразно огибающим его коническим телом, повидимому, соединяющимися на определенной глубине (около 3—4 км от современного эрозионного уровня) в единое тело.

К участку Тежсарской интрузии приурочены предшествовавшие ей дайкообразные тела лейцитовых порфиров, залегающие как по типу кольцевых, так и конических даек.

Кольцевые структуры Тежсарской интрузии и даек лейцитовых порфиров выражены довольно закономерно; поэтому было бы неправильно рассматривать их как образования, случайно возникшие. Результаты детального геологического картирования не оставляют сомнения в принадлежности Тежсарской интрузии к интрузиям «центрального типа», внедрение которых по современным представлениям происходит в особых тектоно-магматических условиях.

Следует отметить, что на подобное строение Тежсарской интрузии в свое время обратил внимание В. Н. Котляр, посвятивший этому вопросу несколько строк: «В целом щелочные интрузивы Памбака весьма
Известия III, № 8—47

близко напоминают интрузии центрального типа, широко развитые в Шотландии. Образование этих интрузий по Ричи обычно происходило не одновременно, а последовательно от периферии к центру».*

Интрузии центрального типа в СССР известны на Кольском полуострове, в Казахстане и на Алданае, а за рубежом — в Шотландии, в штате Нью-Хемшир в США и др.

подавляющее большинство интрузий центрального типа изучалось в течение последних 2—3 десятилетий. Они исследовались в СССР Н. А. Елисеевым, Ю. А. Билибиным и другими. В настоящее время проблема образования этих интрузий разработана еще далеко неполно; существует ряд разноречивых толкований, но, несмотря на это, намечаются все же некоторые общие положения, позволяющие близко подойти к решению вопроса.

Известно, что преобладающее число обнаруженных кольцевых интрузий состоит из пород, варьирующих по составу от нефелиновых сиенитов до кварцевых сиенитов; среди кольцевых интрузий значительно реже встречаются интрузии монзонитового и гранитового состава и совершенно отсутствуют указания на кольцевые интрузии основного и ультраосновного состава.

Таким образом, наибольшую склонность к образованию кольцевых структур проявляют щелочные серии интрузивных пород. Это, однако, далеко не означает, что последние в большинстве случаев образуют кольцевые структуры. Под кольцевыми структурами подразумеваются не только полнокольцевые интрузии, которые встречаются сравнительно редко, но также гораздо более обычные дугообразные и неполнокольцевые формы интрузивных тел.

Кольцевые интрузии характеризуются обычно небольшой мощностью, дайкообразной структурой и крутым падением контактов.

В тех случаях, когда эти интрузии наклонены к своему центру, их принято называть коническими, а при вертикальном положении контактов или при наклоне от центра — кольцевыми дайками. Часто в центре кольцевых интрузий располагаются штокообразные тела более или менее округлой (в плане) формы.

Главными структурными элементами, обусловившими форму этих интрузий, являются кольцевые (дугообразные, неполнокольцевые и полнокольцевые) разломы, имеющие преимущественно крутое падение. Магма, внедрившаяся в эти разломы, образует кольцевые интрузии. Образование последних часто сопровождается опусканием (оседанием) центральной глыбы, окаймляющейся разломами. Оседание глыбы происходит в большинстве случаев при наличии полнокольцевых разломов; если же центральная глыба ограничена неполнокольцевым или дугообразным разломом, она либо совсем не оседает, либо опускается какая-то ее часть.

* В. Н. Котляр — Памбакский комплекс щелочных пород. Изв. АН СССР, № 2, 111, 1945.

Соображения о возникновении и формировании кольцевых даек и Тежсарской интрузии

Тежсарская щелочная интрузия, сопровождающаяся дугообразными дайками лейцитовых порфиров, локализована в центральной части крупной Памбакской синклинали. Внедрение этой интрузии приурочено к периоду предолгоценовых тектонических движений, когда происходило формирование главных складчатых структур и разломов района, сопровождавшихся внедрением интрузий.

Памбакская синклиналь представляла тогда еще сравнительно пологую широкую складку, находившуюся в процессе своего формирования. Вслед за этим, но до извержения щелочных эффузивов, магма дифференцированная в глубинном резервуаре до щелочного состава, прорывается в верхние горизонты и образует небольшой магматический бассейн в пределах древнего кристаллического субстрата; апикальная часть интрузивного резервуара находилась вначале, вероятно, в 5—6 км от современной эрозионной поверхности, под центральной частью Памбакского хребта. Магматический бассейн имел в плане, повидимому, округлую форму, а в пространстве верхняя часть представляла купол. В этом магматическом бассейне, связанном подводным каналом с более глубинным очагом, щелочной расплав находился под огромным, все возрастающим гидростатическим давлением, но значительно более низким все же, чем в глубинном очаге. В этих новых физико-химических условиях в магматическом расплаве, обогащенном калием, происходит интенсивное выделение интрателлурических вкрапленников лейцита.

Последовательность дальнейшего хода развития магматического бассейна; механизм образования разломов, внедрение и формирование интрузий отображены в приводимых ниже идеализированных схемах.

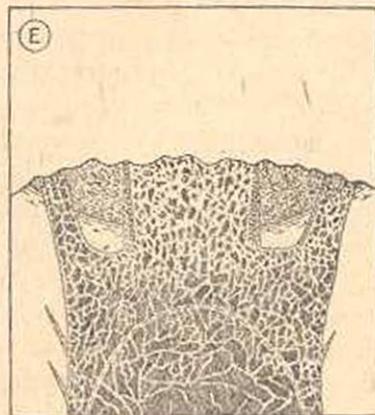
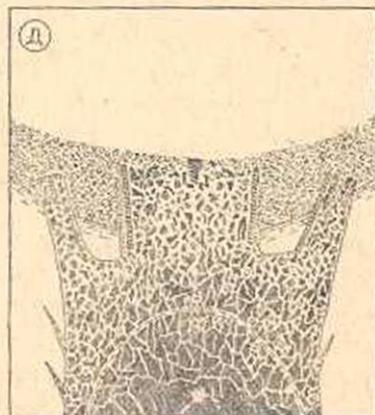
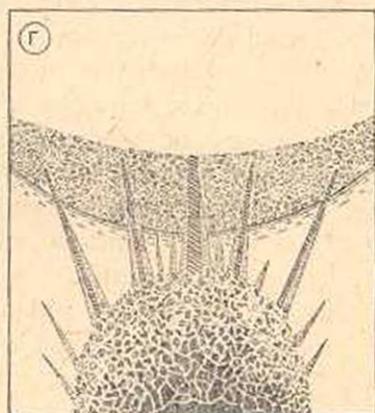
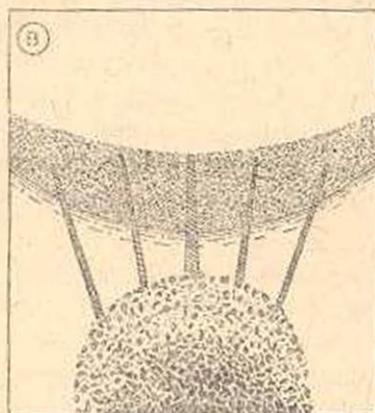
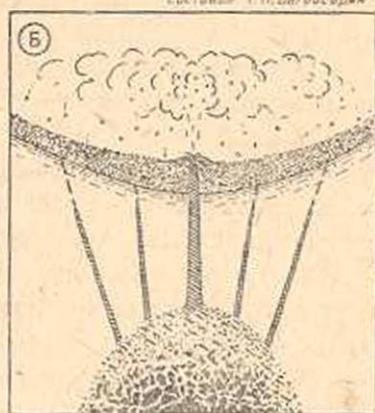
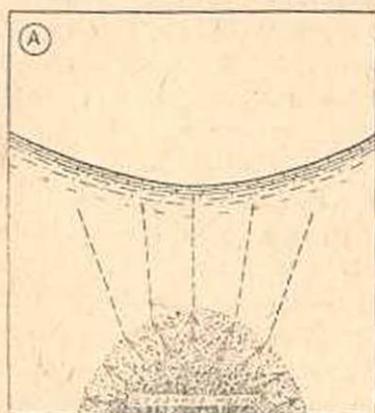
Щелочной расплав, обогащенный газами и флюидами, производит колоссальное давление на стены резервуара, вызывает в них растягивающие напряжения, стремится раздаваться в стороны, проникать во вмещающие толщи. Разряжение гидростатического давления должно было идти при этом в направлении наименьшего сопротивления, а именно — в верх, к дневной поверхности. В этом направлении в кровле бассейна возникают дугообразные трещины растяжения, ориентированные более или менее перпендикулярно к его стенам, расслабляя, тем самым, породы кровли. Выделяются, по крайней мере, две серии дугообразных трещин, имеющих концентрическое расположение в виде двух прерывистых колец. В разрезе они имеют веерообразное распределение (фиг. А).

Первая серия трещин, образующая внутреннее прерывистое кольцо, характеризуется примерно вертикальным положением; вторая серия дугообразных трещин, составляющая внешнее прерывистое кольцо, направлена наклонно вверх от магматического бассейна. Падение этой серии трещин близко совпадает с падением крыльев Памбакской синклинали.

В начальный период образования трещин с вершины резервуара магма прорывается к дневной поверхности, образуя крупный вулкан цент-

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ
ТЕЖСАРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО ИНТРУЗИВА

Составил Г. П. Багдасарян



рального типа (фиг. Б). За короткий промежуток времени этот вулкан выбрасывает громадные массы пирокластического материала, состоящего, главным образом, из лейцитовых и других щелочных порфиров.

Мощная взрывная деятельность вулкана сопровождается внедрением той же магмы в упомянутые дугообразные трещины; магма, стремясь найти себе выход к дневной поверхности, прорывает по крайней мере нижние горизонты толщи щелочных пирокластических пород, образуя кольцевые дайкообразные тела интрузивных лейцитовых порфиров.

Вопрос о том, достигали ли эти дайки дневной поверхности, трудно решить, т. к. в процессе извержения вулкана давление в магматическом резервуаре, вероятно, постепенно убывало. Можно предположить, что магма, по крайней мере по некоторым из этих дугообразных трещин, излилась на поверхность земли, давая потоки лейцитовых порфиров, которые нередко встречаются в толще вулканогенных пород центральной части Памбака.

С другой стороны, с первого же периода жизни магматического бассейна, вслед за образованием кольцевых разломов, начинаются процессы ассимиляции, сопровождающиеся постепенно возрастающим дробным обрушением кровли и отчасти стенок резервуара. Этому, несомненно, весьма способствовал значительно более высокий удельный вес пород древнего кристаллического субстрата по сравнению с удельным весом пород щелочного магматического расплава. Эти процессы в дальнейшем проявлялись более интенсивно. Дробное обрушение стен и, главным образом, кровли резервуара, сопровождавшееся ассимиляцией, приводило к постепенному перемещению магматического резервуара кверху и расширению его в стороны.

Помимо этого параллельно происходит вначале медленное, но затем относительно более ускоренное прогибание к магматическому бассейну Памбакской синклинали. При этом наибольшее опускание испытывала осевая часть складки и относительно меньшее — ее крылья (фиг. В).

Прогибание синклинали обусловлено следующими главными моментами:

- 1) значительным понижением гидростатического давления в магматическом резервуаре, вызванным извержением больших масс магмы на дневную поверхность;
- 2) резким нарастанием мощности кровли за счет большого накопления на поверхности продуктов извержения вулкана;
- 3) расслаблением кровли в связи с образованием в ней дугообразных трещин растяжения;
- 4) наконец, значительную роль играли вероятно и тектонические напряжения регионального характера.

Прогибание синклинали обусловило более крутое падение ее крыльев, вызывая растягивающие усилия в толще пород, располагающиеся над резервуаром и особенно в сводовой части последнего. В результате этого были оживлены и значительно расширены дугообразные разломы (выполненные лейцитовыми порфирами) особенно в нижних, при-

легающих к резервуару, частях. Кроме того, возникли новые трещины растяжения в своде резервуара, в особенности в области, прилегающей к центральному каналу, т. к. здесь силы растяжения проявились наиболее интенсивно.

С другой стороны, в результате прогибания и погружения мощной толщи пород над резервуаром, вновь до некоторой степени повысилось в нем гидростатическое давление. Помимо этого, в связи с некоторой ассимиляцией пород кровли химический состав магмы постепенно претерпевал изменение в сторону некоторого понижения щелочности, и особенности обеднения калием, со слабым повышением содержания кремнекислоты.

Таким образом, к моменту предшествующему внедрению Тежсарской интрузии, условия в центральной части хребта значительно изменились. Синклинальное погружение мощной толщи пород над резервуаром, повышение магматического давления в последнем, расслабленность указанной толщи, пересеченной трещинами растяжения, расширение (оживление) ранних дуговых разломов, особенно в сводовой части резервуара, все это создало необходимые предпосылки для внедрения главной порции магмы, сформировавшей Тежсарскую интрузию.

Внедрение Тежсарской щелочной интрузии происходит по двум, наиболее благоприятным в структурном отношении, направлениям: главная масса магматического расплава (грубо—около $\frac{2}{3}$ объема интрузии) прорывается из бассейна в верхние горизонты толщи, образуя здесь центральный шток; остальная часть внедряется вдоль оживленных дуговых трещин внешнего кольца, формируя коническую интрузию. Представление о начальной стадии внедрения Тежсарской интрузии дается на фиг. Г.

Область внедрения главной порции магмы представляет пространство цилиндрической формы, ограниченное вертикальными дайками внутреннего кольца дуговых трещин. Подобная локализация поднимающегося магматического расплава в пределах центральной части кровли обусловлена, главным образом, наличием здесь наиболее благоприятных для этого структурных условий, отмеченных выше. Главные потоки магмы устремлялись, вероятно, вдоль мощного канала уже потухшего крупного вулкана, вдоль даек лейцитовых порфиров и расположенных между ними трещин растяжений. Подъем магмы сопровождался интенсивным расширением трещин путем дробного обрушения и ассимиляции пород кровли. Вследствие этого смежные потоки магматического расплава, по мере движения вверх, постепенно сливались в общую массу (фиг. Д). Этому, несомненно, также значительно способствовала, по крайней мере в пределах эоценовой вулканогенной толщи, обломочная структура слагающих ее пород. О дробном обрушении пород кровли с достаточной убедительностью указывает широкое распространение в Тежсарском интрузиве ксенолитов вулканогенных пород, приуроченных к разным гипсометрическим отметкам и измененных с различной степенью интенсивности.

Процессы дробного (глыбового) обрушения и интенсивной ассимиля-

ции особенно сильно выражены в центральной части современного штока, где температура расплава была наиболее высокой. В краевых и приапикальных частях штока, наоборот, эти процессы проявились менее интенсивно, на что указывает относительно слабая переработанность ксенолитов, сохранивших часто свою первоначальную структуру. Лейцитовые порфиры, как жильной, так и эффузивной фаций в периферических зонах переработаны магмой в псевдолейцитовые смениты, унаследовавшие первичную структуру переработанных порфиров.

Одновременно с внедрением центрального штока магма в значительно меньших массах поднималась по трещинам вдоль наклонных даек лейцитовых порфиров внешнего кольца, образуя, таким образом, коническую щелочную интрузию (фиг. Д).

В зависимости от структурных особенностей вмещающей толщи и характера распределения в ней трещин растяжения магма прорывалась в одном случае вдоль внешнего контакта конической дайки лейцитовых порфиров (южный участок), в другом случае—вдоль обоих контактов дайки (юго-западный участок), а также вверх по трещинам, несколько удаленным от даек лейцитовых порфиров (северный участок). Подъем магмы вдоль этих дуговых трещин здесь так же, как и в центральном штоке, сопровождался процессами дробного обрушения и ассимиляции вмещающих пород.

На фиг. Е представлена схема структуры Тежсарской интрузии в современной стадии ее эрозионного среза.

Так представляются нам характер и особенности внедрения и формирования Тежсарской щелочной интрузии, вытекающие из результатов анализа и обобщения собранного фактического материала.

При рассмотрении механизма внедрения подобных интрузий, как известно, рядом исследователей часто высказываются мнения о наличии так называемых котловин опускания, согласно которым интрузии занимают место опустившихся глыб. Подобное представление, однако, далеко не применимо к Тежсарской интрузии, характеризующейся широким распространением (на различных отметках) мелких и крупных ксенолитов—останцев прорванной ею вулканогенной толщи, являющихся несомненно результатом дробного обрушения последней и широко проявленных процессов ассимиляции.

— Следует, наконец, отметить, что Тежсарская интрузия возможно не является единственным представителем интрузии центрального типа на Кавказе. Можно полагать, что будущие геологические исследования и, в частности, детальное изучение морфологии интрузивных тел обнаружат подобные структуры и в других районах.

Գ. Պ. Բագդասարյան

ԹԵԺՍԱՐԻ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԻՆՏՐՈՒԶԻԱՅԻ ՆԵՐԱՐԿՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ԵՎ ԶԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԷՏԱՊՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Փամբակի լեռնաշղթայի կենտրոնական մասում հեղինակի կատարած գեոլոգիական հետազոտությունները թույլ են տալիս պարզարանել թե՛ սարբի ալիալիական ինտրուզիայի սարսկաուրան և ուրվագծել նրա ներարկման և ձևավորման բնույթը: Թե՛ սարբի ինտրուզիան բնորոշվում է օրիգինալ սարսկաուրայով, սրբի նմանը մինչև այժմ հայանի չև կովկասում և Անդրկովկասում: Ինտրուզիան իրենից ներկայացնում է սարսկաուրայով խիստ սարբերովոց երկու մարմին՝ կենտրոնական շտակ և նրան օղակոց կոնաձև ինտրուզիա, սրանք որոշ խորություն մեջ միաձուլվում են, կազմելով մի բնոչհանուր զանգված:

Թե՛ սարբի ինտրուզիային են հարում այդ ինտրուզիայի ներարկմանը նախորդող լեյցիտային պորֆիրների դայկաներ, որոնք արտահայտված են ինչպես օղակաձև, այնպես և կոնանման ախլի մարմիններով:

Գեոլոգիական-պետրոգրաֆիական հանույթի և ուսումնասիրություն արդյունքներն անկասկածաբար են ցույց են տալիս, որ թե՛ սարբի ալիալիական ինտրուզիան պատկանում է այսպես կոչված կենտրոնական ախլի ինտրուզիաների շարքին, որոնք քիչ են տարածված աշխարհում: Այդպիսի ինտրուզիաների ծագումը, ինչպես հայանի է, տեղի է ունենում յուրահատուկ տեկտոնա-մազմատիկ պայմաններում:

Մինչօրվոց ենյան մազմատիկ ցիկլի առաջին երեք ֆազերի հաջորդական ներարկումից հետո, որոնք ախլ են Փամբակի հիմնային և յայնորեն տարածված զբանիտիդային ինտրուզիաների կոմպլեքսը, մազման խորքային մազմատիկ օջախում դիֆերենցիացիայի հետևանքով ձևաք է բերում ալիալիական կազմություն: Այս ստադիայում, շնորհիվ համապատասխան տեկտոնա-մազմատիկ պայմանների, մազման ներքուստում է երկրի կեղևի վերին հորիզոնները, հնազույն բյուրեղային սուբստրատում կազմելով մազմատիկ ալազան, որն ըստ ամենայնի ունեցել է կյոք ձև, իսկ նրա վերին մասը՝ զմբեթանման կառուցվածք: Հսկայական հիդրոստատիկ ճնշման տակ, առավելագույն կալիումով հարուստ ալիալիական մազմատիկ ալազանում, սկսվում է ինտրաթեղաբերիկ լեյցիտային խոշոր բյուրեղներ ինտենսիվ անջատումը մազմայից, Երևույթների հետագա հաջորդականությունը մազմատիկ ալազանի կյանքում, բեկվածքների առաջացման և զարգացման մեխանիզմը, Թե՛ սարբի ինտրուզիայի ներարկումը և ձևավորումը ցույց են տրված հողվածին կցված իրեարկանացված սխեմաներում:

Գազերով և ֆլուիդներով հարուստ ալիալիական մազմայի հսկայական հիդրոստատիկ ճնշման տակ ալազանի առաստաղում առաջանում են ազեզանաձև ձեղքերի երկու զուգահեռ սերիաներ, որոնք սեղգածիկ կտրվածքում ունեն հովհարանման զստալորություն: ձեղքերի առաջին (ներքին) սերիան ունի մոտավորապես օղակաձև ալազանից, իսկ արտաքին սերիան—մազմատիկ ալազանից ձգվում է թե՛ դեպի վեր:

Ճեղքերի առաջացման սկզբնական շրջանում մագմատիկ ավազանի զազաթից մագման արտափոխում է, կաղմելով կենտրոնական ախյի հրաբուխ, որը կարճ ժամանակամիջոցում ապիս է պիրոկլաստիկ նյութի խոշոր կուտակումներ, ներկայացված գլխավորապես լեյցիտային և ուրիշ ալկալիական պորֆիրների: Միամամանակ մագմատիկ ավազանից վերոնշյալ ճեղքերն է ներխուժում մագման, այդպիսով առաջացնելով լեյցիտային պորֆիրների ադեզնաձև դաշկաների մի սերիա: Մյուս կողմից, մագմատիկ ավազանի առաջացման սկզբնական ստադիայում ադեզնաձև ճեղքերի առաջացման հետ միասին սկսվում է ասիմիլացիայի ինտենսիվ պրոցեսը, որի հետևանքով հետզհետե լայն ծավալ է ստանում ավազանի առաստաղի և մասամբ պատերի բեկորային փլումբ և այդ բեկորների ասիմիլացիան: Այս պրոցեսը հանդեպում է ավազանի ընդարձակմանը—գլխավորապես դեպի վեր, ի հաշիվ նրա առաստաղի աստիճանական փրկման: Ասիմիլացիայի հետևանքով ավազանում որոշ չափով փոխվում է մագմայի քիմիական կազմը, իջեցնելով մասամբ նրա ալկալիականությունը և որոշ չափով բարձրացնելով թթվությունը աստիճանը: Այդ խոչ ստացիայում վեր են ներխուժում մագմայի խոշոր մասսաներ, որի հետևանքով նեոֆորմում են թեժսարի ինտրուզիայի կենտրոնական շարիք և նրան շրջապատող ադեզնաձև դաշկանման ինտրուզիան:

ГЕОЛОГИЯ

А. И. Адамян

Некоторые замечания о возрасте интрузий
южной Армении

Возраст интрузий южной Армении до сих пор точно не установлен. Это объясняется исключительной сложностью тектоники и стратиграфии области, обусловленной широким развитием немых, сильно нарушенных вулканогенных пород.

Автор настоящей статьи поставил перед собой задачу—дать общую картину изученности данного вопроса и на основании личных наблюдений указать в общих чертах пути определения возраста интрузии южной Армении—вопрос, имеющий важное практическое и теоретическое значение.

О молодом третичном возрасте Мегринской интрузии впервые высказался Л. К. Конюшевский [7], без указаний более точных возрастных пределов.

К. Н. Паффенгольц установил, что в районе с. с. Кетам и Килит, Ордубатского района, Нахичеванской АССР, интрузия прорывает тулонские известняки и налегающие на них породы среднего эоцена.

В Сисианском и Азизбековском районах сходные по составу интрузивные породы прорывают вулканогенную толщу, возраст которой, на основании экстраполяции, Паффенгольцем определяется как олигоценный.

И. Н. Ситковский (1940) и А. Б. Каждан (1947) отрицают олигоценный возраст указанных вулканогенных пород, включая их в состав Капуджикской эоценовой толщи, тем самым отодвигая восточное распространение олигоцена на десятки километров к западу за пределы Мегринского плутона.

Таким образом, нижний возрастной предел интрузии южной Армении разными исследователями определяется по-разному.

Верхний предел интрузии устанавливается трансгрессивным залеганием на ее размытой поверхности песчано-углистых отложений, сохранившихся в виде небольших маломощных островков в верховьях р. Мегри (в районе с. с. Мюльк, Тей, Нор-Аревик и Личк). Эти отложения описаны Цулукидзе, Архиповым и Халатовым [14]. Содержащаяся в них фауна определена как пресноводная (*Valvata*, *Pisidium* и др.).

Миоценовый возраст этих отложений был общепризнанным до появ-

ления работы А. А. Габриеляна и А. А. Тахтаджяна [5], которые, на основании определений ими флоры, вышеупомянутым песчано-углистым отложениям приписывают плиоценовый возраст.

По работам 1947 г. автором настоящей статьи в Мегринском районе, в 0,3 км к западу от г. Цак-Кар, были установлены переслаивание пород этой толщи с дацитами и их обломочными разностями и значительная ее дислоцированность при падении слоев на СЗ под углом 30—35°. А. Т. Асланян, на основании критического разбора литературных данных по вопросу возраста вулканогенной толщи центральной части Малого Кавказа и детального исследования этих же пород в приереванском районе, приходит к заключению, что вулканогенно-обломочная толща центральной полосы Малого Кавказа с достаточным основанием должна считаться верхнемиоценовой, поскольку таковая в приереванском районе отчетливо переслаивается с сарматскими, нормально осадочными отложениями с многочисленными *Mastira bulgarica* в верхах толщи.

Далее Асланян указывает на возможность отнесения пресноводной толщи верховьев р. Мегри к сарматскому времени, как это было определено еще в 1869 г. Сулукядзе, Архиповым и Халатовым. Основанием этому, по его данным, служит наличие в данной толще вечнозеленой флоры, которая во всех остальных частях Кавказа и Ирана исчезла в верхнем миоцене.

Из всего изложенного видно, что внедрение интрузий южной Армении могло иметь место в течение довольно длительного промежутка времени.

Одни исследователи внедрение интрузии ограничивают в пределах от олигоцена до верхнего миоцена, другие же — от верхнего эоцена до плиоцена. Если даже будет возможным уточнить возраст указанных двух толщ (эоцен или олигоцен и верхний миоцен или плиоцен), то все же вопрос точного установления возрастных пределов внедрения интрузии останется невыясненным.

Для установления возраста интрузии южной Армении необходимо:

- 1) изучить и сопоставить обломочный материал базальных конгломератов вышеуказанных трансгрессивных толщ с породами интрузий;
- 2) произвести тщательный анализ геологических структур, которым подчинены интрузии;
- 3) выяснить условия формирования интрузии в связи с тектонической историей области;
- 4) изучить внутреннюю тектонику интрузии;
- 5) сопоставить интрузии области с определенными интрузиями Малого Кавказа.

Анализом обломочного материала базальных конгломератов никто, к сожалению, специально не занимался. В лучшем случае исследователи отмечают факты нахождения окатанных галек интрузивного облика, без детального их описания. Правда, зачастую бывает трудно определить эти гальки вследствие их сильной измененности, но все же при

детальном анализе возможно установить их принадлежность к той или иной интрузии.

Анализ геологических структур, которым подчинены интрузии, был произведен рядом исследователей. В настоящее время существует единый взгляд на структуру южной Армении.

Мегринский плутон размещен в ядре крупного Каджаранского антиклинория, время формирования которого далеко еще не уточнено.

Асланян указывает, что Каджаранский антиклинорий проявлял тенденцию к поднятию с верхней юры. Паффенгольц, считая Мегринскую интрузию постолigoценовым—до верхнемиоценовым, ее образование связывает с наиболее сильной тектонической фазой этого периода (штирийской). Однако он оговаривается, что интрузия внедрилась вслед за фазой складчатости и высказывает предположение, что внедрение ее происходило скорее всего по радиальным разломам больших масштабов. Этот взгляд Паффенгольца основан на том, что Мегринская интрузия в своей юго-восточной части, якобы, прорывает складчатую структуру и имеет несогласные контакты с последней. Трудно возражать против такого взгляда, не имея достаточного фактического материала. Однако укажем лишь, что как раз в юго-восточной части интрузии нашими исследованиями 1948 г. установлены согласные контакты интрузии с вмещающими вулканогенно-осадочными и метаморфическими породами. Учитывая нахождение ксенолитов на различных гипсометрических уровнях, элементы их залегания, удастся восстановить ту складчатую структуру, к которой приурочена интрузия. Кроме того, Мегринская интрузия почти всеми исследователями (в том числе и Паффенгольцем) считается огромным сложным батолитом, который, по нашему мнению, не мог бы внедриться по радиальным постскладчатым разломам (зонам). Отдельные штоки этой интрузии могли прорвать складчатую структуру в той или иной ее части, но в основном интрузия в целом приурочена к сводовой части огромного антиклинория.

Как было указано выше, поднятие Каджаранского антиклинория началось еще с верхней юры, однако в меловое время он подвергся сильному опусканию и стал ареной геосинклинального осадконакопления. Геосинклинальный режим здесь существовал до верхнего эоцена. Как отметили выше, возраст вулканогенной толщи, прорываемой батолитом, в северной его части относится Паффенгольцем к олигоцену, согласно же новым данным [4, 5] к эоцену. В связи с этим не исключена возможность того, что формирование Мегринского батолита было связано с верхнеэоценовой (пирицейской) фазой складчатости.

Существующий взгляд о связи гранитоидных интрузий с геосинклинальными областями все больше укореняется в геологии.

Накопившийся огромный материал дал возможность некоторым специалистам рассматривать образование гранитовой магмы как одну из стадий процесса развития геосинклиналей. При рассмотрении возраста интрузии мы не можем не обратить на это положение должное внима-

ние. В данном конкретном случае Мегринский сложный батолит размещен в центральной осевой части бывшей геосинклинали. Когда же эта геосинклиналиная область превратилась в геоантиклиналиную? Ответ на этот вопрос послужит одновременно и ответом на вопрос о возрасте интрузии, размещенной в указываемой геосинклинали. Как известно, колебания дна геосинклинали происходят в промежутке длительного периода геологической истории, и образование кислых интрузий связывается с поднятием дна геосинклинали. Кислая интрузия образуется и внедряется в революционный период развития геосинклинали. Она не может предшествовать фазе складкообразования, но может отстать от нее лишь на небольшой промежуток времени, а при очень резкой форме проявления складчатости ее внедрение, очевидно, происходит одновременно с последней.

Таким образом, мы склонны считать, что Мегринский сложный батолит образовался в верхнеэоценовое время, в период замыкания геосинклинали.

Если же принять за основу расположение синклиналиных и антиклиналиных структур южной Армении в третичное время (Аслаян), то будет более логичным параллелизовать Мегринский батолит с интрузиями Памбакского хребта, принадлежащего к той же тектонической зоне, что и Зангезур, и возраст которых в последнее время с достаточной определенностью принимается как верхнеэоценовый.

Сходство между Памбакским и Мегринским батолитами, в основном, заключается не только в общности металлогении, но и идентичности слагающих их пород как в первом, так и во втором районе; всеми исследователями установлены: габбро, габбро-пироксениты, монцониты, кв. монцониты, порфириовидные граниты и гранодиориты, щелочные сиениты, нефелиновые сиениты и целый ряд других переходных типов между этими породами. Для минералогического состава щелочных пород обоих районов характерны лейкократовый облик пород, явное преобладание в породе калиевого полевого шпата, наличие щелочной роговой обманки, содержание в качестве аксессуарной примеси титанита, апатита, присутствие меланита и канкринита в щелочных породах и др.

Д. С. Коржинский [8] указывает, что концентрация щелочных металлов в магме является, вообще говоря, характерным признаком, создающим сходство пород одновременных интрузий даже для отдаленных друг от друга районов, если они находятся в тектонически сходных зонах.

Единственным резким различием является наличие щелочных эффузивных пород на Памбаке, не установленных пока в южной Армении, но зато в области Талыша, примыкающего к Зангезуро-Карадагскому антиклинорию, они имеют довольно широкое распространение.

Можно отметить, что прочно укоренившийся взгляд на молодой третичный возраст гранитоидов южной Армении и вообще всей Армении, за последнее время претерпевает сильные изменения. Для северной Ар-

жении, по работам Асланяна [3], устанавливается более древний, чем третичный возраст для Алавердской группы интрузивов. К северо-западу от Алавердского района, уже в пределах Грузинской ССР, возле с. с. Камышли и Джандар, издавна известны кислые интрузии палеозойского возраста.

Для небольшой интрузии бассейна р. Веди у с. Ташлу, до последнего времени считавшейся третичной, Л. М. Радопуло и А. А. Габриелян [12] установили верхнемеловой возраст. Асланяном обнаружены окатанные гальки интрузивных пород в одной из трансгрессивных свит среднего палеозоя у с. Бех, Кафанского района). А. И. Адамян [1], на основании изучения оптических свойств кали-натриевых шпатов, высказывал предположение о нахождении в Мегринском районе интрузии до третичного возраста.

Для интрузий области северно-восточных предгорий Малого Кавказа и северо-восточных склонов Мурав-дагского хребта А. Н. Соловкиным [11], на основании довольно убедительных фактов, отрицается их третичный возраст. По его данным большинство этих интрузий формировалось в меловое и юрское время.

Интрузии докайнозойского времени, считавшиеся до недавнего времени третичными, хорошо известны также в Главном Кавказском хребте.

Таким образом, вопрос возраста интрузивных пород южной Армении, и вообще Армении, в настоящее время остается серьезной проблемой, разрешение которой представляет большой практический и теоретический интерес.

Выше мы в общих чертах разобрали вопрос возраста Мегринской интрузии в целом. Теперь вкратце остановимся на вопросе интрузивных фаз третичного глубинного магматического цикла в пределах Мегринского района.

Необходимо подчеркнуть, что и в этом вопросе нет единства во мнениях.

Цулукидзе и др. [14] для восточного склона Зангезурского (Конгуро-Алангезского) хребта предлагали всего две фазы магматической деятельности.

В 1932 г. В. Г. Грушевой устанавливает следующие фазы:

1) монцитоны и их дифференциаты, 2) сиенитограниты, 3) порфиоровидные граниты.

В 1940 г. П. С. Саакян и С. С. Мкртчян устанавливают три фазы:

1) монцитоны (возможно палеозой?), 2) диориты и гранодиориты, 3) порфиоровидные граниты.

В 1940 г. С. А. Мовсисян устанавливает тоже три фазы: 1) монцитоны и их дифференциаты, 2) данатиты, 3) порфиоровидные граниты.

В 1946 г. Ш. А. Азизбеков выделил: 1) кварц-диоритовые породы, 2) монцитонитовые породы, 3) grano-сиенитовые породы.

В 1946 г. Каждан и Литвин выделяют: 1) габброидные породы, 2) монцитонитовые породы и их дифференциаты, 3) порфиоровидные граниты, 4) сиениты.

Приведенный выше перечень показывает, что не существует единого взгляда о количестве, составе и одновременности отдельных магматических фаз.

Наши исследования последних трех лет в бассейне р. Мегри и на участках распространения щелочных пород показывают, что указанные схемы далеко не соответствуют истинному положению вещей.

В бассейне р. Мегри нами был установлен совершенно постепенный переход пород монцонитовой группы к порфиroidным гранитам, а с другой стороны, в составе интрузии порфиroidных гранитов установлены породы различного петрографического состава — от габбро до лейкократовых порфиroidных гранитов. При желании можно с успехом оконтуривать эти разновидности и установить минимум 6 фаз интрузивной деятельности только в пределах порфиroidных гранитов, что привело бы к совершенно ошибочным выводам.

Наблюдающиеся в поле «резкие» контакты между монцонитами и порфиroidными гранитами являются неинтрузивными, а скорее всего это контуры огромных расплавленных ксенодитов. Существование подобных контуров признается всеми исследователями района для ксенодитов небольших размеров. Нам кажется, что было бы неправильно отрицать возможность такого явления для сравнительно крупных ксенодитов. Далее, наши наблюдения не согласовываются с взглядами Литвина о существовании самостоятельной габброидной фазы. Габброидные породы распространены в бассейне р. Вагравар, на склонах г. Союх и занимают площадь около 5 км². В. Г. Грушевой [6] появление габброидных пород среди монцонитовой группы считает как штировое выделение. Точно такие же образования распространены и в районе г. Каладаш, которые постепенно переходят в монцонитовые породы. Изучение последних Ю. А. Араповым показывает, что сиенито-диориты (монцонитовая группа) не только прорываются габбропироксенитами, но и сами прорывают габбропироксениты.

Такое взаимоотношение пород сиенито-диоритовой и габбропироксенитовой групп Арапов объясняет местным тектоническим явлением. Это совершенно справедливо и для пород г. Союх.

Небольшие выходы пород (площадью менее 1 км²) габбродиоритового, габбрового и габбро-пироксенитового состава мы встречаем почти среди всех интрузивных пород района. Отдельные выходы их встречены нами в районе с. Тагамир, в бассейне р. Ванк, в районе с. Калер, в контакте монцонитовой интрузии с вулканогенноосадочной толщей г. Чихнавор, в районе разв. с. Абгяз, в контакте сиенито-диоритов с известняками вышеупомянутой толщи в бассейнах р. р. Гяров, Астазур и т. д.

Интересно отметить, что наличие банатитовой фазы, отмеченной Мовсисяном (1940), отрицалось работами Каждана и Литвина. Возможно, что эта фаза не увязывалась с принятой ими схемой магматических фаз интрузий.

Некоторые исследователи района делали попытки увязывать интрузивные фазы с тектоническими фазами, но эти попытки ни к чему не при-

вели, так как четыре фазы интрузивной деятельности не укладываются в две основные фазы (верхнеэоценовую и верхнемiocеновую) тектонической деятельности.

Современное представление о связи интрузивной деятельности с тектоникой дает нам ключ к разрешению вопроса о возрасте интрузий и фаз магматического процесса. Однако для Зангезура в целом и для исследованного нами района в частности, точно не установлены характер и интенсивность фаз складчатости третичного периода. Если даже допустить существование нескольких интрузивных фаз, то все же останется непонятным, почему внедрение магмы в последующие фазы происходило по уже затвердевшим интрузивным породам, а не шло по линии наименьшего сопротивления, т. е. вдоль контактов интрузии с вмещающими их осадочными или вулканогенноосадочными породами.

Все прежние исследователи Зангезура единодушно признают, что выделенные ими интрузивные породы разных фаз произошли из единого магматического очага. Свои выводы они подкрепляют фактами нахождения во всех породах, и основных, и кислых, свободной кремнекислоты, одних и тех же аксессуарных минералов и т. д. Нам кажется, что основные породы, содержащие свободную кремнекислоту, являются породами ненормальными, что подтверждает также наш взгляд об их вторичном происхождении путем контаминации.

Паффенгольд, на основании данных В. Н. Котляра и своих наблюдений, устанавливает следующую последовательность образования интрузивных пород малого Кавказа (см. табл. на след. стр.).

Как видно из таблицы, магматические циклы допалеозоя, палеозоя и мезозоя являются однофазными, а третичные—многофазными. Понятно, что и в палеозое, и в мезозое имели место как крупные тектонические фазы, так и субфазы. Однако непонятно, почему древние магматические очаги из Малого Кавказа не импульсировали, а, выделив одну большую порцию магмы, «замирали» навсегда.

Очевидно, для древних интрузий мы имеем сравнительно глубокий срез; значительная часть этих интрузий была разрушена и размыва денудационно-эрозийными процессами, а молодые третичные интрузии обнажены и эродированы сравнительно слабо. В большинстве случаев в поле мы наблюдаем и исследуем апикальные части этих интрузий, отличающиеся всегда большей «загрязненностью» и дающие ложный эффект многофазности.

Однако мы не склонны считать, что одним интрузивным актом заканчивается магматическая деятельность очага; наоборот, мы рассматриваем его как более или менее длительный процесс, который разливается от бурных событий к затуханию для того, чтобы снова проявить активность. Для проявления же многочисленных жильных дериватов, как правило, решающим моментом являются внутренняя тектоника плутона и вертикальные дифференциальные движения, вызывающие глубокие зияющие трещины—каналы для внедрения жил.

Мы вполне сознаем, что наш взгляд коренным образом противостоит

№ п/п	Ц и к л ы	Ф а з ы	Субфазы	
1	Доналеозойский	I		Аноперидотиты, габбро, габброамфиболиты, диабазы
2	"	II		Гнейсы, граниты („серые“) и гранитогнейсы
3	Палеозойский (каледонский)			Граниты („красные“), кварцевые диориты, диориты, габбро-диориты
4	Палеозойский (поздно-каледонский)			Плагиограниты (лейкократовые), граносиениты
5	Средне-юрские			Диориты Карабаха
6	Верхне-юрские			Гранодиориты Дзырульского массива (Хевская интрузия)
7	Нижне-меловые			Гранодиориты Карабаха (Гюлитаская интрузия)
8	Верхне-эоценовые (район Памбакский)	I		Гипербазиты, пироксениты габбро (анальцимовые габбро Талыша)
		II	I	Кв. диориты, гранодиориты, монзониты, гранодиориты, граниты
		III	1 2	Порфириовидные граниты и сиениты Гурии. (= ? сиенитам Гурии)
		IV		Нефелиновые и щелочные сиениты
		V	1 2	Нордмаркиты и щелочные сиениты монзониты
9	Послеолигоценый Нижнемиоценовый	I		Пироксениты габбро и пикриты среднего течения р. Воротан
		II		Гранодиориты и монзониты
10	Средне (?) миоценовый			Некоторые основные породы Талыша

речит общепринятому взгляду о фазах интрузивных пород в пределах одного магматического цикла вообще, и для южной Армении в частности. Последовательность внедрения магмы из единого магматического очага (если таковой существует вообще) от более основной к более кислой, в виде отдельных интрузивных массивов, теснейшим образом должна быть связана с тектоническими движениями и их фазами. Если же ясно выраженных тектонических фаз для данного региона не установлено, то выделение нескольких фаз интрузивной деятельности в пределах единого магматического цикла очевидно будет искусственным.

На основании критического анализа литературных данных по вопросу возраста интрузий южной Армении и своих исследований в Мегринском районе мы приходим к следующим выводам:

1. Внедрение Мегринского батолита, возможно, происходило в верхнеэоценовое время и связано с пиринейской фазой альпийского тектогенеза, являющегося основным этапом для формирования современной тектонической структуры данного региона.

2. Мегринский батолит на юге Армении и Памбакская интрузия в центральной ее части одновозрастны, что и доказывается принадлежностью их к единой тектонической зоне и идентичностью слагающих их изверженных пород и общностью металлогении.

3. Многофазность Мегринского батолита, установленная прежними исследователями, не вполне увязывается с общей геологической структурой и историей района. Это обстоятельство до некоторой степени подтверждается данными наших полевых исследований.

Наблюдаемые в поле контакты между разнообразными породами не-пирогенны.

4. Разнообразие пород батолита, возможно, вызвано главным образом степенью ассимиляции различных по составу пород кровли в зависимости от их приуроченности к той или иной структуре и дифференциацией магматического расплава в гипабисальных условиях.

5. При детальном изучении третичных интрузивов южной Армении возможно установить среди них также более древние интрузии.

Правильность или несостоятельность наших выводов возможно установить только путем дальнейшего всестороннего изучения вопроса, в разрешении которого решающее слово принадлежит региональному исследованию геологии района.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Адамян—Об аноктоклазах Мегринского плутона. ДАН СССР, т. XIV, № 2, 1949.
2. Ш. А. Азизбеков и Р. Н. Абдулаев—Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1947.
3. А. Т. Асланян—Стратиграфия юрских сложеней северной Армении. Изд. АН Арм. ССР, 1949.
4. А. А. Габриелян—К стратиграфии третичных отложений Армении. ДАН СССР, т. XXXII, № 6, 554, 1941.
5. А. А. Габриелян и А. Л. Тахтаджян—К вопросу о возрасте угленосных отложений Мегринского района Армянской ССР. ДАН Арм. ССР, № 1—2, 27—29, 1944.
6. В. Г. Грушевой—Интрузивные породы юго-восточной части Армянской ССР и восточной части Нахичеванской АССР. Сб. „Интрузивы Закавказья“, тр. Груз. ГУ, вып. II, 1941.
7. Л. К. Юношевский—Отчет о геологических исследованиях месторождений медных руд в Зангезурском уезде, Елизаветопольской губ. Матер. для геологии Кавказа, сер. 3, кв. 10. 1911.
8. Д. С. Коржинский—Подвижность щелочей при магматических явлениях. Сб. к 50-летию акад. Белявкина, 1946.
9. С. С. Мкртчян—Новые данные о геологическом строении южной части Армянской ССР. Изд. АН Арм. ССР, 1948.
10. С. А. Мовсисян—Интрузия центральной части Конгурс-Алангезского хребта и связанные с ним полезные ископаемые. Изв. Арм. ФАН СССР, № 2, 67—70, 1941.

11. А. Н. Соловкин—Интрузии и интрузивные циклы Аз. ССР. Изд. Аз. ФАН АН СССР, Баку, 1939.
12. Л. М. Радопуло и А. А. Габриелян—О возрасте интрузии у с. Ташлу, Ведикского района Арм. ССР. Изв. АН Арм. ССР, т. I, № 1, 1948.
13. Л. Н. Леонтьев и В. Е. Хашк—О возрасте молодых вулканогенных толщ Карабахского плато. ДАН Аз. ССР, т. III, № 3, 1947.
14. Цудукидзе, Архипов и Халатов—Геологическое описание северной части Нахичеванского уезда Эриванской губ. и части Зангезурского уезда Елизаветопольской губ. Матер. для геологии Кавказа, серия I, кн. 2, 1870.

Հ. Բ. Ադամյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻՏՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՐԱՎԱՅԻՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԻՆՏՐՈՒԶԻԱՆԵՐԻ ՀԱՍԱԿԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հարավային Հայաստանի ինտրուզիաների հասակը մինչ օրս էլ ճիշտ որոշված չէ: Այդ բացատրվում է մարդի տեկտոնիկայի ու սարավիզրաֆիայի բացառիկ բարդությունները, որը պայմանավորված է խիստ խախտված հրաբխածին համբապանների լայն տարածումով:

Հեղինակը առկա է ավելի հարցի ուսումնասիրվածությամբ ընդհանուր պատկերը և իր դիտողությունների հիման վրա ընդհանուր դժերով նշում է հարավային Հայաստանի ինտրուզիաների հասակի որոշման ուղիները, մի հարց, որն ունի գործնական և տեսական կարևոր նշանակություն:

Հետազոտողների մի խումբ (Վ. Գ. Գրուշևիչ, Կ. Ն. Պաֆենհոլց, Ս. Ս. Միլրաչյան, Ա. Հ. Մովսեսյան, Հ. Գ. Մադաթյան և ուրիշները) ինտրուզիայի հասակը համարում են հեռաօլիգոցենյան (միոցենյան) և նրաներխուժումը կապում են սավյան (կամ ատարական) տեկտոնական ֆազի հետ:

Հետազոտողների մի այլ խումբ (Բ. Ն. Սիվակովի, Ա. Բ. Կաժդան, Ա. Հ. Գարբիկյան) Արփա և Որոտան գետերի վերին հասանքների սլավոնոգենյան հրաբխածին ապարները համարելով վերին էոցենյան հասակի, ինտրուզիային էլ վերագրում են նույն հասակը:

Ինտրուզիայի ներխուժման վերին սահմանը տարբեր հետազոտողներ տարբեր կերպ են բացատրում:

Մեղրու շրջանում ինտրուզիայի լվացված մակերեսին, առանձին կղզիների ձևով, տեղադրված են քաղցրահամ ջրային ֆաունա պարունակող ափագա-կավային նստվածքներ, որոնք իրենց հիմքում պարունակում են ավաի և վառվող քերթաքարերի շերտեր: Այս նստվածքների հասակը մինչև 1945 թ. բոլոր հետազոտողներն ընդունում էին սրբես վերին միոցեն: Ա. Հ. Գարբիկյանն ու Ա. Լ. Թախտաջյանն այդ նստվածքներում դանված բուսական մնացորդների հիման վրա ամբողջ շերտախմբին վերագրում են վերին պլիոցենյան հասակ: Այսպիսով, ինտրուզիայի ներխուժման ինչպես վերին, այնպես էլ ստորին սահմանը մնում է անորոշ:

Նվե նույնիսկ հնարավոր լինի ճշգրիտ կերպով որոշել վերսիլյայ շերտախմբերի հասակը, ապա ինտրուզիայի ներխուժման համար մնում է ժամանակի բավականին մեծ հատված՝ էոցենից մինչև պլիոցեն, կամ օլիգոցենից մինչև վերին միոցեն:

Հարավային Հայաստանի ինտրուզիաների հասակը որոշելու համար հեղինակն անհրաժեշտ է համարում՝

1) ուսումնասիրել վերը հիշված տրանսգրեխիվ հաստվածքների հիմնային կոնզլումերաանների բեկորանյութերը,

2) կատարել այն դեոլոգիական սարուկաուրանների մանրագնին անալիզը, որոնց ենթակա են ինտրուզիաները,

3) պարզաբանել ինտրուզիաների ձևավորման պայմանները՝ կապված մարզի տեկտոնական պատմության հետ,

4) ուսումնասիրել ինտրուզիաների ներքին տեկտոնիկան և

5) համեմատել մարզի ինտրուզիաները Փոքր Կովկասի համապատասխան ինտրուզիաների հետ:

Ելնելով շարագրված պայմաններից, հեղինակը դռնում է, որ Մեղրուբարդ բաթոլիտն առաջացել է վերին էոցենյան ժամանակում և կապված է այլայն լեռնակազմական պրոցեսների ամենաուժեղ պիրինեյան ֆազի հետ:

Բացի դրանից, հեղինակը զուգահեռ է անցկացնում Փամբակի և Մեղրու ինտրուզիաների միջև, որպես միևնույն հասակի առաջացումների, որոնք պատկանում են նույն տեկտոնական էպոխային և դրանում են տեկտոնական միևնույն դոնայում:

Տարբեր հեռադաստիներ մինչ այժմ Մեղրու բաթոլիտում առանձնացնում են մի շարք ինտրուզիվ ֆազեր:

Բննադատորեն անալիզի ենթարկելով հարավային Հայաստանի ինտրուզիաների հասակի վերաբերյալ դրական տվյալները և հենվելով Մեղրու շրջանում կատարած իր ուսումնասիրությունների վրա, հեղինակը ժխտում է այդ ֆազերի առկայությունը և հանդուս հետևյալ եզրակացություններին:

1. Մեղրու բաթոլիտի ներխուժումը տեղի է ունեցել վերին էոցենյան ժամանակում և կապված է ալպիական լեռնակազմական պրոցեսի պիրինեյան ֆազի հետ, որը հանդիսացել է այլալ մարզի ժամանակակից տեկտոնական սարուկաուրայի ձևավորման հիմնական էտապը:

2. Մեղրու բաթոլիտը Հայաստանի հարավում և Փամբակի ինտրուզիան նրա կենտրոնական մասում միևնույն հասակն ունենւ Այդ ապացուցվում է նշված ինտրուզիաների միևնույն տեկտոնական դոնայում զանվելով, նրանց ապառների նույնությունը և մետալոգենիայի ընդհանրությունը:

3. Մեղրու բաթոլիտի բազմաֆազությունը, որն ընդունում են նախորդ ուսումնասիրողները, չի կապակցվում մարզի ընդհանուր դեոլոգիական սարուկաուրայի ու պատմության հետ: Այս դրույթը լրիվ հաստատվում է հեղինակի ուսումնասիրություններով:

4. Բաթոլիտի ապառների բազմազանությունը հավանաբար հանդիսանում է նրա առաստաղի այս կամ այն սարուկաուրային հարող տարբեր ապառների ասիմիլացիայի ու մագմատիկ հալոցքի հիպարեսալ պայմաններում տեղի ունեցած դիֆերենցիացիայի արդյունքը:

5. Հարավային Հայաստանի երրորդական ինտրուզիաների մանրամասն ուսումնասիրման դեպքում հնարավոր է, որ նրանց մեջ հաստատվեն նաև ավելի հին ինտրուզիաներ:

Э. А. Хачатурян

О возрасте Кохбской интрузии

Кохбская интрузия, известная в литературе также под названием Кульп-Шнохского массива, находится в северной части Армянской ССР, в горной местности.

Кохбский массив ориентирован параллельно шарниру антиклинальной структуры, имеет сложную конфигурацию выхода с общей вытянутостью в северо-восточном направлении и занимает площадь около 90 кв. км.

По петрографическому составу породы Кохбской интрузии отвечают в основном кварцевым диоритам-гранодиоритам, представляющим собой серовато-зеленого цвета, средне-режекрупнозернистые разности, при выветривании принимающие буровато-желтую или зеленоватую окраску. Под микроскопом порода средней части интрузивного массива имеет гипидиоморфную структуру и в убывающем порядке состоит из олигоклаз-андезина (№ № 28—35), кварца, калишпата, биотита, роговой обманки; минералы примеси представлены рудным минералом, алатитом; из вторичных присутствуют серицит, хлорит, эпидот и глинистые продукты.

Химизм интрузии характеризуется анализами, выполненными в химической лаборатории ИГН АН Арм. ССР и приведенными ниже.

Хим. состав	Обр. № 54/47		Обр. № 14/47	
	вес. колич.	мол. колич.	вес. колич.	мол. колич.
SiO ₂	62,15	1036	62,50	1041
TiO ₂	0,15	0002	0,17	0003
Al ₂ O ₃	20,23	0198	18,97	0186
Fe ₂ O ₃	2,05	0013	2,65	0017
FeO	3,57	0050	3,91	0054
MgO	2,24	0055	1,72	0042
CaO	4,94	0088	6,02	0170
Na ₂ O	3,06	0049	2,21	0035
K ₂ O	1,50	0016	1,27	0014
H ₂ O	0,19	0011	0,25	0014
П. п. п.	0,60	—	0,80	—
Сумма	100,68	—	100,47	—

Числовые характеристики по А. Н. Заварицкому

a	8.8	8.8
c	6.0	7.4
v	14.8	13.1
s	70.3	72.6

Магматическая формула соответствует гранодиоритам-кварцевым диоритам. Отсутствие резких изменений в составе пород, в пределах массива, объясняется тем, что первоначальная магма интрузии вероятно была однородной, а ее дифференциация довольно слабой.

В краевых частях Кохбского массива встречаются жильные породы типа аплита, гранит-аплита, пегматита.

Контактовое воздействие Кохбской интрузии на боковые породы выражается в окварцовании и пиритизации вулканогенно-осадочной толщи юры, а также в скарнировании порфиритов, туфовых и карбонатных прослоев верхов этой толщи. В районе местами встречаются ороговикованные порфириты и вторичные кварциты. Интенсивность изменения боковых пород убывает по мере удаления от контакта интрузии.

Кохбский интрузивный массив изучался рядом исследователей, однако относительно возраста этого массива существуют два различных мнения: одни считают его третичным плутоном, другие — нижнемеловым.

К. Н. Паффенгольц, изучивший геологическое строение Армутлы-Кульп, впервые высказал мнение о третичном возрасте Кохбской интрузии. Он исходил из сопоставления этой интрузии с интрузиями соседних районов. «Возраст Кульпской (Кохбской—Э. Х.) интрузии, судя по тому, что породы ее интродировали в отложения мелового возраста, а родственные ей породы в районе с. Кариндж и с. Атан интродировали в отложения среднего эоцена, следует считать, по аналогии с Ганджинским районом и бассейнами озера Гокча (Севан—Э. Х.) и верховья р. Тертер—палеолигоценным».

Кохбский интрузивный массив изучался также В. Г. Грушевым [2], который на основании произведенных им наблюдений пришел к выводу о послесреднеюрском возрасте этой интрузии. Его доводы сводятся к тому, что интрузивные породы контактируют лишь со среднеюрскими порфиритами. Однако приведенные Грушевым данные неполные и они еще окончательно не решают вопроса о возрасте Кохбского массива, в частности не определяют его верхнюю границу.

Существует также ряд работ, говорящих за третичный, или же за послесреднеюрский возраст этого плутона; однако они либо неполны, либо малоубедительны.

Следует отметить, что в районе Кохбского массива сеноманские отложения на вулканогенно-осадочную толщу средней-верхней юры налегают резко трансгрессивно, местами подстилаясь конгломератами. В этих конгломератах находятся гальки, представленные гранодиоритами, аплитами, порфиритами, известняками. С точки зрения определения возраста Кохбского массива гранодиоритовые гальки привлекают внимание исследователей.

По мнению В. Н. Котляра гальки интрузивного состава из конгломератовой толщи еще не решают вопроса о предсеноманском возрасте интрузии в силу того, что данная интрузия и вообще интрузии Сомхетско-Кировабадской пологоскладчатой зоны прорывают туронские отложения (К. Н. Паффенгольц, Ю. А. Азизбеков, И. Н. Ситковский), а во-вторых,

в верхнемеловых конгломератах этой и смежной областей нередко встречаются и гальки более древних интрузий. Таким образом, Котляр Кохбскую интрузию условно относит в возрастную группу от верхнего мела (сеноман) до среднего эоцена.

Конечно, нужно согласиться, что только на основании изучения галек еще нельзя определить возраст интрузии; но несмотря на это установлено, что среди галек интрузивного состава имеются также совершенно сходные с породами Кохбской интрузии, что частично проливает свет на возраст данного массива.

Новые данные, полученные нами в результате изучения геологии и металлогении Кохбского рудного района, следовательно и интрузивного массива, позволяют коснуться вопроса о возрасте интрузии и обосновать его. Наши основные положения сводятся к следующему: Кохбская интрузия, как показали полевые наблюдения, явно рвет только вулканогенно-осадочную толщу средней-верхней юры, в частности известняки оксфорда (оксфордский возраст известняков фаунистически определен А. Т. Асланяном) и трансгрессивно, подстилаясь конгломератами, перекрывается сеноманской вулканогенной толщей. Трансгрессивное налегание сеноманских осадков на породы Кохбской интрузии наблюдается на северной окраине массива, у с. Юхары-Керпилу, а также в 1,5 км к югу от с. Калача и в районе г. Кондох.

Контактовое воздействие интрузии на боковые породы выражается в образовании эпидотизированных, окварцеванных, ороговикованных пород за счет порфиритов среднеюрского возраста, а также в развитии темносерых скарнов за счет туфовых прослоев и известняков оксфорда. Андалузитовые кварцы, развитые у южного контакта Кохбского массива, несомненно представляют собой вторичные образования—результат контактовой переработки кварцевых порфиритов юрского возраста. В сеноманской толще никаких признаков контактового изменения не наблюдается.

На основании вышеизложенного Кохбский интрузивный массив считать третичным не представляется возможным; наши же данные в полном соответствии с прежними данными А. Т. Асланяна [1], позволяют отнести его в более древнюю возрастную группу. Нижняя граница интрузии определяется тем, что она прорывает известняки оксфордского возраста, а верхняя—трансгрессивным налеганием осадков сеноманского возраста на породы Кохбской интрузии. Таким образом, возрастной интервал определяется как послеоксфордский и предсеноманский. Учитывая резкую трансгрессию в сеномане и формирование структур в связи с австрийской фазой тектогенеза, с последней можно связать и внедрение Кохбской интрузии.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Асланян—Новые данные по стратиграфии и тектонике Алавердского рудного района. Изв. АН Арм. ССР, № 10: 1946.
2. В. Г. Грушевой—Интрузия кварцевого диорита у с. с. Кульи и Шнох Алавердского района. Мат. ЦНИГРИ, 1941.

Է. Ա. Խաչատրյան

ԿՈՂՔԻ ԻՆՏՐՈՒԶԻԱՅԻ ՀԱՍԱԿԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կողքի ինտրուզիան գտնվում է Հայկական ՍՍՏ հյուսիսային մասում: Այդ ինտրուզիան ուսումնասիրել են մի շարք հետազոտողներ: Նրա հասակի մասին գոյություն ունեն հիմնականում երկու տարբեր կարծիքներ. հետազոտողների մի մասը նրան դասում է երրորդային, իսկ մյուս մասը՝ ստորին կավճի հասակին:

Ուսումնասիրելով Կողքի շրջանի զեոլոգիան, ինտրուզիվ ապարները և մետալոգենիան, հեղինակը հանգում է այն եզրակացության, որ Կողքի ինտրուզիան ունի հեթոքաֆորդյան և միչսենոմանյան հասակ: Այդ տեսակետը հիմնավորող փաստերը հետևյալներն են.

ա) Կողքի ինտրուզիան կտրում է օքսֆորդի հասակի կրաքարերը և տրանսգրեսիվորեն ծածկված է սենոմանի հասակի հրաբխածին ապարներով,

բ) կոնտակտային պրոցեսների հետևանքով օքսֆորդի հասակի կրաքարերը խիստ սկանապած են: