

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Ր Ա Չ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ռ Լ Ե Չ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեիկյան (գլխ. խմբագիր), Է. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, **Ա. Գ. Մելիքոյան**, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадамян (зам. главного редактора), С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор), Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, **Л. Г. Мелкоян**, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրող թյան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барикаутян, 24д, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИОНОВОГО  
 АЛЬДЕГИДА. II

Э. А. ОГАНЕСЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VI 1975

Изучена реакция термического окисления пропионового альдегида в тефлоновом реакторе в интервале температур 226—325°C. Кинетические исследования показали, что концентрация некоторых продуктов в реакторе, обработанном борной кислотой, выше, чем в тефлоновом. Это указывает на заметную роль поверхности в образовании этих продуктов и большую инертность тефлоновой поверхности по сравнению с поверхностью, обработанной борной кислотой.

Рис. 4, библиограф. ссылки 7.

Известно, что реакции окисления альдегидов чувствительны к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда. В ряде работ влияние поверхности объясняется как протеканием акта разветвления на поверхности реактора [1], так и гетерогенной рекомбинацией ведущих радикалов [2]. В предыдущей работе [3] нами было высказано предположение, что образование многих продуктов может быть объяснено как гомогенным, так и гетерогенным распадом  $RCO$ ,  $RCO_2$  и  $RCO_3H$ .

Представляло интерес изучение окисления  $C_2H_5CHO$  в реакторе с более инертной поверхностью с целью уменьшения доли гетерогенных процессов. В качестве такой поверхности был выбран тефлон.

В тефлоновом реакторе, выточенном из бруска ( $d=2,4$  см,  $l=25$  см), окислению подвергалась смесь, содержащая 2,2%  $C_2H_5CHO$  и 97,8% воздуха при 259, 291, 325°C и атмосферном давлении. Методика эксперимента и анализа продуктов описана в [3].

На конусообразный отросток тефлонового реактора с помощью шлифового шлифа насаживался капилляр, с помощью которого на узел вымораживания направлялась небольшая часть прореагировавших газов при  $P < 0,3$  тор.

На рис. 1а приведены кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$ , накопления перекисных радикалов и продуктов реакции в тефлоновом реакторе при 250°C. Аналогично на рис. 1б представлена кинетика окисления  $C_2H_5CHO$ , полученная в реакторе, обработанном борной кислотой,

в тех же условиях. Сравнение показывает, что в тефлоновом реакторе периоды индукции меньше, а максимальные скорости расходования  $C_2H_5CHO$  и концентрация перекисных радикалов выше. Кроме того, в обоих реакторах концентрация перекиси  $RCO_3H$  достигает стационарного значения, в то время как  $RO_2H$  продолжает накапливаться. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, в тефлоновом кинетическая кривая накопления  $RCO_3H$  ложится выше кривой накопления  $RO_2H$ .

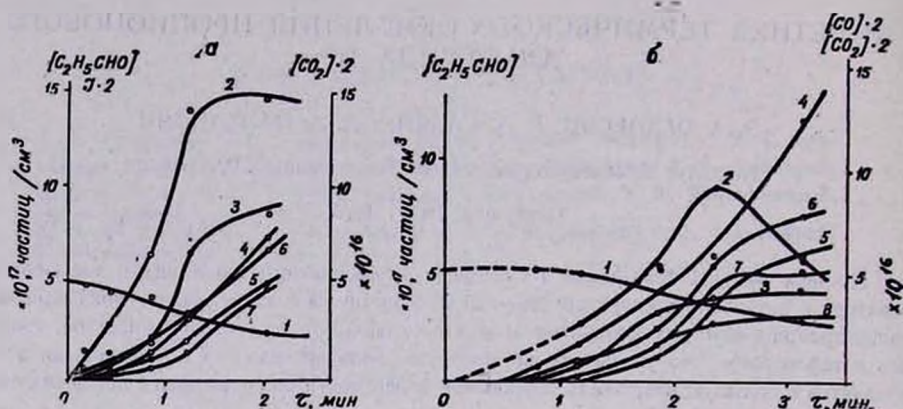


Рис. 1. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления перекисных радикалов (2),  $RCO_3H$  (3),  $RO_2H$  (4),  $CO$  (5),  $CO_2$  (6),  $CH_3CHO$  (7),  $C_2H_5OH$  (8) в случае смеси 2,2%  $C_2H_5CHO$  и 97,8% воздуха при 259°C в тефлоновом реакторе и в реакторе, обработанном борной кислотой, соответственно.

Абсолютная концентрация  $RCO_3H$  превышает  $RO_2H$ . Однако форма спектра перекисных радикалов, зарегистрированных в тефлоновом реакторе, не отличается от полученной в реакторе, обработанном борной кислотой. В тефлоновом реакторе концентрация перекисных радикалов, резко возрастая, достигает стационарной концентрации, в то время как в реакторе, обработанном борной кислотой, концентрация радикалов достигает максимального значения, а затем уменьшается.

В работе [3] предполагалось, что некоторые продукты могут образоваться как на поверхности реактора, так и в объеме. Из сравнения данных, представленных на рис. 1а и 1б видно, что увеличение концентраций радикалов, перекиси  $RCO_3H$  в тефлоновом реакторе сопровождается уменьшением скорости образования  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $RO_2H$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CHO$ . Этот факт может свидетельствовать в пользу образования указанных продуктов в основном на поверхности реактора.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры кривые накопления радикалов, перекиси  $RCO_3H$  проходят через максимум, в то время как  $RO_2H$ , являясь более устойчивой перекисью, достигает своей стационарной концентрации и по абсолютной величине становится больше  $RCO_3H$ . Максимальные скорости накопления  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3CHO$  по-прежнему

совпадают с максимальной концентрацией радикалов и с убылью последних концентрация указанных продуктов несколько растет.

Энергия активации, полученная из зависимости  $\lg W + 1/T \cdot 10^{-2}$ , при 259, 291, 325°C равна 15,6 ккал/моль, несколько меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой.

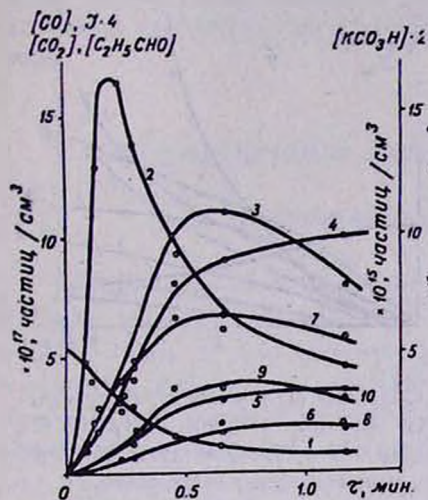


Рис. 2. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления перекисных радикалов (2),  $RCO_3H$  (3),  $RO_2H$  (4),  $CO$  (5),  $CO_2$  (6),  $CH_3CHO$  (7),  $CH_3OH$  (8),  $C_2H_5OH$  (9),  $C_2H_4$  (10) в тефлоновом реакторе, при 325°C.

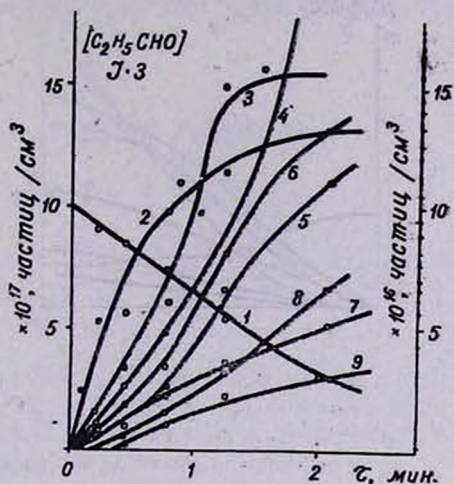


Рис. 3. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления перекисных радикалов (2),  $RCO_3H$  (3),  $RO_2H$  (4),  $CO$  (5),  $CO_2$  (6),  $CH_3CHO$  (7),  $C_2H_5OH$  (8),  $C_2H_4$  (9) для смеси 4%  $C_2H_5CHO$  и 96% воздуха, при 259°C.

Было изучено также влияние концентрации альдегида на процесс окисления  $C_2H_5CHO$ . Из рис. 3 следует, что увеличение концентрации альдегида в смеси, содержащей 4%  $C_2H_5CHO$  и 96% воздуха, почти не влияет на концентрацию перекисных радикалов и время достижения максимальной концентрации, а концентрации перекисей увеличиваются. При больших превращениях  $[RCO_3H]$  достигает стационарной величины, а  $[RO_2H]$  продолжает расти. С повышением концентрации альдегида выходы  $CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5OH$  растут, а  $[CO_2]$  падает, т. е. отношение  $[CO_2]/[CO]$  уменьшается. Аналогичные результаты были получены для смесей, содержащих 1 и 2% пропионового альдегида. Из зависимости максимальной скорости расходования  $C_2H_5CHO$  от исходной концентрации альдегида был определен порядок реакции по альдегиду, оказавшийся равным 1,3.

Наряду с тефлоновым ряд опытов проводился в пирексовом реакторе, обработанном тефлоновой эмульсией. Полученные кинетические закономерности вначале оказались одинаковыми. Однако при длительном употреблении такого реактора в результате изменения состояния поверхности воспроизводимость ухудшается.

Для выявления роли  $S/V$  в процессе окисления были поставлены опыты в тефлоновом реакторе ( $d=6$  см,  $l=25$  см) без набивки и с набивкой. В качестве набивки была использована тефлоновая стружка толщиной  $\approx 0,1$  мм.

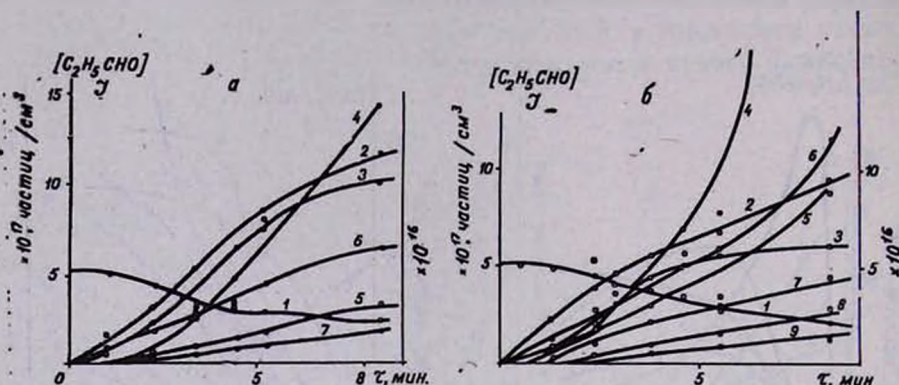


Рис. 4. Кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  (1) и накопления перекисных радикалов (2),  $RCO_2H$  (3),  $RO_2H$  (4),  $CO$  (5),  $CO_2$  (6),  $CH_3CHO$  (7),  $C_2H_5OH$  (8),  $C_2H_4$  (9) в случае смеси 2,2%  $C_2H_5CHO$  и 97,8% воздуха при 226°C в тефлоновом реакторе без набивки и с набивкой, соответственно.

На рис. 4а приведены кинетические кривые расходования  $C_2H_5CHO$  и накопления продуктов реакции в реакторе без набивки, для сравнения на рис. 4б в реакторе с набивкой. Из рис. 4а видно, что и при 226°C концентрация перекиси  $RCO_2H$  по своей абсолютной величине больше концентрации  $RO_2H$ . С возрастанием  $\tau_x$  концентрация  $RCO_2H$  достигает стационарной величины, а  $RO_2H$  продолжает накапливаться. В реакторе с тефлоновой набивкой реакция идет со скоростью, близкой к постоянной. Концентрация  $RO_2H$  растёт и по своей абсолютной величине становится больше  $RCO_2H$ . Наиболее резко возрастают концентрации  $CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $RO_2H$ . сравнительно меньше— $CO_2$ ,  $RCO_2H$ , перекисных радикалов.

Из литературы известно, что в реакциях газофазного окисления поверхность, обработанная борной кислотой, инертна. Из наших опытов следует, что тефлоновый реактор более инертен, чем обработанный борной кислотой пирексовый.

В условиях наших опытов не наблюдается пропорциональности между скоростью образования обнаруженных нами продуктов и квадратом концентрации перекисных радикалов. Отсюда следует, что образование перекисных продуктов нельзя связать с рекомбинацией перекисных радикалов. Согласно [4], образование  $CH_3CHO$ ,  $C_2H_4$  приписывается гомогенным реакциям. Что касается константы гомогенной реакции распада  $C_2H_5CO=C_2H_5+CO$ , то по имеющимся сведениям [5, 6, 7], полученным на основе фотохимических реакций, её значение достаточно велико. Однако опыты, проведенные в реакторах, обработанных борной

кислотой и тефлоном, указывают на значительное влияние поверхности на выход СО. Действительно, в тефлоновом реакторе выход СО уменьшается по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой, а в том же реакторе с набивкой увеличивается. При переходе от поверхности, обработанной борной кислотой, к более инертной поверхности реактора—тефлону, уменьшаются также выходы  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Отсюда можно заключить, что в их образовании поверхность играет заметную роль.

## ՊՐՈՊԻՈՆԱԼԴԵԶԻՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ. II

Է. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՉՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան տեֆլոնե անոթում 226—325°-ում: Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ որոշ պրոպիոնիդների քանակները տեֆլոնե անոթում ավելի պակաս են, քան նույն պայմաններում բորաթթվով մշակված անոթում: Այս փաստն ասում է այն մասին, որ նշված պրոպիոնիդների առաջացման ժամանակ մակերևույթը կատարում է նշանակալի դեր, և որ ավելի իներթ է տեֆլոնե մակերևույթը, քան բորաթթվով մշակվածը:

## THE KINETICS OF PROPIONALDEHYDE OXIDATION. II

E. A. HOVHANNISSIAN, G. A. SACHIAN and A. B. NALBANDIAN

Thermal oxidation of propionaldehyde in teflon reaction vessel has been studied by ESR method.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Rev., 3, 47 (1968).
2. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, 406 (1973).
3. Э. А. Оганесян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 138 (1976).
4. G. Skirrow, B. P. Whim, Comb. and Flame, 12, 269 (1968).
5. В. Л. Штерн, Механизм окисления углеводов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 123.
6. J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 49, 1153 (1968).
7. K. W. Watkins, W. W. Thompson, Int. J. Chemical Kin., v. V, 791 (1973).



$m_t$  — масса поглощенного растворителя,  $S$  — поверхность образца,  $t$  — время,  $\bar{D}$  — интегральный коэффициент диффузии,  $C_0$  — концентрация растворителя на поверхности (масса растворителя на единицу сухого каучука).

При допущении, что поверхностный слой каучука достигает равновесного состояния мгновенно при соприкосновении с жидкостью, концентрация на поверхности определяется уравнением

$$C_0 = \frac{m_\infty}{V} \quad (2)$$

$m_\infty$  — максимальное количество растворителя,  $V$  — объем сухого каучука.

С учетом (2) уравнение (1) принимает вид

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 2 \frac{S}{V} \left( \frac{\bar{D}t}{\pi} \right)^{1/2} = Kt^{1/2} \quad (3)$$

где  $2 \frac{S}{V} \left( \frac{\bar{D}}{\pi} \right)^{1/2} = K$  — константа набухания.

На рис. 1 представлены кривые кинетики набухания УК-1 в различных растворителях при 19–20°. Исходя из экспериментальных данных, по уравнению (3) были вычислены интегральные коэффициенты диффузии (табл. ).

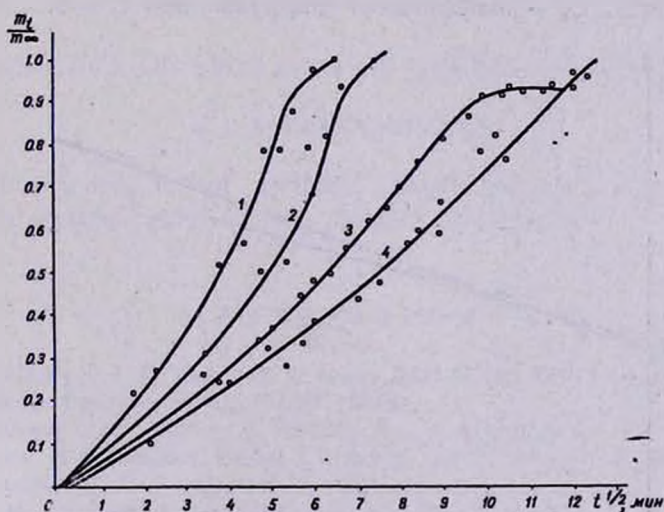


Рис. 1. Кинетика набухания УК-1: 1 — ацетон, 2 — этилацетат, 3 — толуол, 4 — бензол.

Интегральные коэффициенты диффузии этилацетата, бензола и толуола мало отличаются от коэффициентов диффузии этих растворителей в натуральном каучуке [4, 6].

Из таблицы видно, что наибольшие значения коэффициентов диффузии найдены у ацетона и этилацетата. На скорость диффузии большое влияние оказывает форма и величина молекул диффундирующего растворителя, молекулы ацетона и этилацетата обладают большей подвижностью, чем молекулы толуола и бензола.

Таблица	
Диффундирующее вещество	$\bar{D} \cdot 10^{-7}$ , см <sup>2</sup> /сек
Ацетон	21,40
Этилацетат	9,92
Бензол	3,17
Толуол	6,40

С ростом концентрации растворителей в диффузионном слое интегральные коэффициенты диффузии ацетона и этилацетата непрерывно увеличиваются. Зависимость интегрального коэффициента диффузии от концентрации растворителей в каучуке подчинена экспоненциальному закону [3].

$$\bar{D} = D_0 e^{ac} \quad (4)$$

$a$  — постоянная,  $D_0$  — коэффициент диффузии при  $C = 0$ .

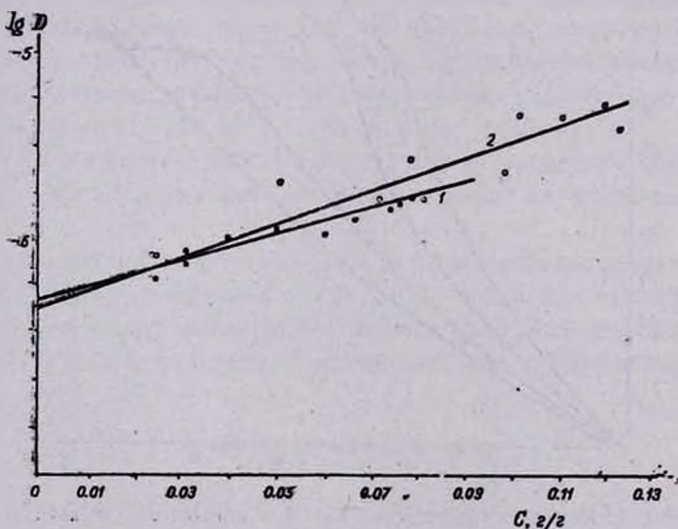


Рис. 2. Зависимость  $\lg \bar{D}$  от концентрации  $C$ :  $\circ$  1 — этилацетат—УК-1,  $\bullet$  2 — ацетон—УК-1.

В координатах  $\lg \bar{D} - C$  экспериментальные данные для ацетона и этилацетата удовлетворительно укладываются на прямые (рис. 2).

На основании опытных данных по способу наименьших квадратов получены следующие уравнения зависимости интегрального коэффициента диффузии от концентрации:

каучук УК-1 — ацетон

$$\bar{D} = 4,77 \cdot 10^{-7} e^{16,46c} \quad (5)$$

каучук УК-1 — этилацетат

$$\bar{D} = 5,7 \cdot 10^{-7} e^{18,3c} \quad (6)$$

Толуол и бензол показали постоянные коэффициенты диффузии в исследуемом интервале.

### ՈՒՐԵՏԱՆԱՋԻՆ ՈՒԿ-1 ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ՈՒՌԶԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Լ. Ի. ԿՈՅԵՄՅԱՉԵՆԿՈ

Փորձնական ճանապարհով ուսումնասիրված է ուրեթանային ՈՒԿ-1 կաուչուկի ուռչեցման կինետիկան ացետոնում, էթիլացետատում, տոլուոլում և բենզոլում: Որոշված են դիֆուզիայի ինտեգրալային գործակիցները: Որոշված են նաև ացետոնի և էթիլացետատի դիֆուզիայի գործակիցների էքսպոնենցիալ կախվածությունը նրանց կոնցենտրացիայից կաուչուկում:

### KINETICS OF SWELLING OF URETHANE RUBBER

L. I. KOZHEMYACHENKO

Kinetics of swelling of urethane rubber has been studied experimentally in acetone, ethyl acetate, toluene and benzene.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. И. Сурдугувич, А. Е. Чалых, А. А. Тагер, ДАН СССР, 199, 661, (1971).
2. Р. М. Васенин, Высокомол. соед., 6, 1700 (1964).
3. R. L. Laurence, J. C. Slattery, J. Polymer Sci., p. A-1, 6, 1327 (1967).
4. E. Southern, A. G. Thomas, Rubber Chemistry and Technology, 42, 495 (1969).
5. Н. П. Апухтина, Е. Г. Эренбург, Л. Я. Раппопорт, Высокомол. соед., 8 (1966).
6. M. J. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 52, 949 (1956).

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.113.621'47'

ВЛИЯНИЕ ОКСИ КАДМИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Г. Т. ШАХМУРАДЯН, К. А. КОСТАНЫАН и С. Г. ДЖАВУКЦЯН

Поступило 27 V 1974

Приведены результаты исследования плотности, коэффициента линейного термического расширения, показателя преломления, химической устойчивости и кристаллизационной способности стекол системы  $M_2O-CdO-SiO_2$ , где  $M_2O$ —окислы щелочных металлов. Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Настоящая работа, являющаяся продолжением наших предыдущих исследований [1,2], посвящена некоторым физико-химическим свойствам стекол систем  $Li_2O-CdO-SiO_2$  (а),  $Na_2O-CdO-SiO_2$  (б) и  $K_2O-CdO-SiO_2$  (в).

Составы стекол и их варка приведены в работе [2]. Плотность стекол определялась пикнометрическим методом в толуоле, коэффициент термического расширения (КТР)—на dilatометре ДКВ-1, показатель преломления—иммерсионным, химическая устойчивость—зерновым [3] по отношению к 20% раствору HCl и дистиллированной воде, кристаллизационная способность—политермическим методом (при 2-часовой выдержке), составы выделяющихся кристаллических фаз—методом рентгенофазового анализа порошков—на рентгеновской установке УРС-50.

На рис. 1 приведены результаты определения плотности исследованных стекол. Полученные данные показывают, что литиевые стекла обладают более высокой плотностью, чем натриевые и калиевые. Для оценки характеристик компактности структуры стекла был рассчитан объем ( $V_0$ ) стекла, содержащий *g-ат* кислорода по формуле

$$V_0 = \frac{M}{d \cdot n}$$

где  $M$ —молекулярный вес стекла, выраженный в виде мольных долей окислов, помноженный на их молекулярные веса;  $d$ —плотность стекла,  $g/cm^3$ ,  $n$ —число *g-ат* кислорода, содержащихся в стекле (табл. 1).

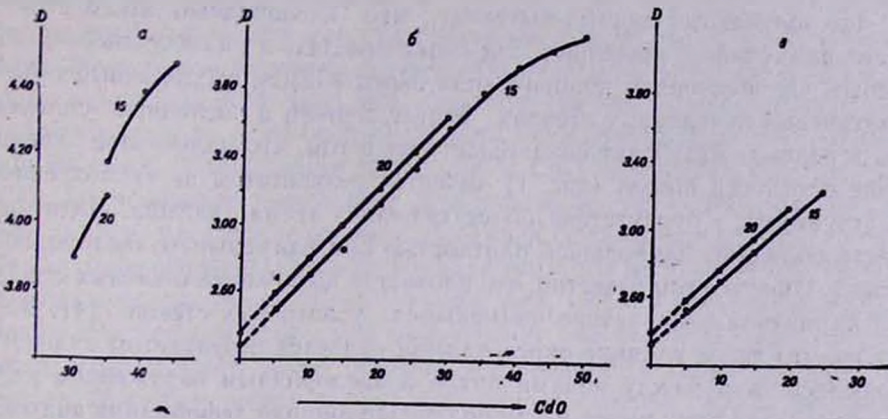


Рис. 1. Плотность стекол системы  $M_2O-CdO-SiO_2$ , где  $M_2O$ : а— $Li_2O$ , б— $Na_2O$ , в— $K_2O$ ; цифры у кривых—содержание  $M_2O$  в стекле, мол. %; то же для рис. 2—5.

Таблица 1  
Объем ( $V_0$ ), содержащий 1 г-ат кислорода в кадмийсодержащих силикатных стеклах

Обозначение стекла	Составы, мол. %*			$V_0$		
	$M_2O$	$CdO$	$SiO_2$	литневые	натриевые	кальневые
1-О	14,3	—	85,7	—	13,92	—
2-О	16,7	—	83,3	13,22	—	—
1-М	15,0	5,0	80,0	—	14,12	15,0
2-М	15,0	10,0	75,0	—	14,14	15,26
3-М	15,0	15,0	70,0	—	14,18	15,46
4-М	15,0	20,0	65,0	—	14,27	15,65
5-М	15,0	25,0	60,0	—	14,36	15,86
6-М	15,0	30,0	55,0	—	14,52	—
7-М	15,0	35,0	50,0	12,66	14,78	—
8-М	15,0	40,0	45,0	13,00	15,20	—
9-М	15,0	45,0	40,0	13,78	16,02	—
10-М	15,0	50,0	35,0	—	16,92	—
3-О	20,0	—	80,0	13,13	14,03	—
11-М	20,0	5,0	75,0	—	14,04	15,51
12-М	20,0	10,0	70,0	—	14,23	15,69
13-М	20,0	15,0	65,0	—	14,38	15,95
14-М	20,0	20,0	60,0	—	14,40	16,30
15-М	20,0	25,0	55,0	—	14,59	—
16-М	20,0	30,0	50,0	12,78	14,67	—
17-М	20,0	35,0	45,0	13,17	—	—

\* Значения  $V_0$  для двухкомпонентных систем взяты из [5].

Из полученных данных вытекает, что кислородный объем стекла имеет наименьшее значение в литиевых стеклах, а наибольшее — в калиевых. С увеличением концентрации окиси кадмия кислородный объем в натриевых и калиевых стеклах растет, причем в последних сильнее, чем в первых. Этот факт свидетельствует о том, что полученное увеличение плотности стекол (рис. 1) является результатом не «уплотнения» их структуры, а присутствия более тяжелого атома кадмия. Литиевые стекла обладают наибольшей плотностью при наименьшем кислородном объеме. Вместе с тем известно, что плотность щелочно-силикатных стекол при комнатной температуре наименьшая у литиевых стекол [4]. Возможно, что такое влияние окиси кадмия является результатом сильного взаимодействия между ионами лития и кислородным окружением кадмия благодаря чему имеет место поляризационная деформация кадмиевых полиэдров с возникновением более уплотненной структуры. Не исключено, что литиевые стекла в результате такого взаимодействия образуют более правильную структуру, близкую к кристаллической, что и является причиной более узкой области стеклообразования в литиевой системе по сравнению с натриевой и калиевой [1].

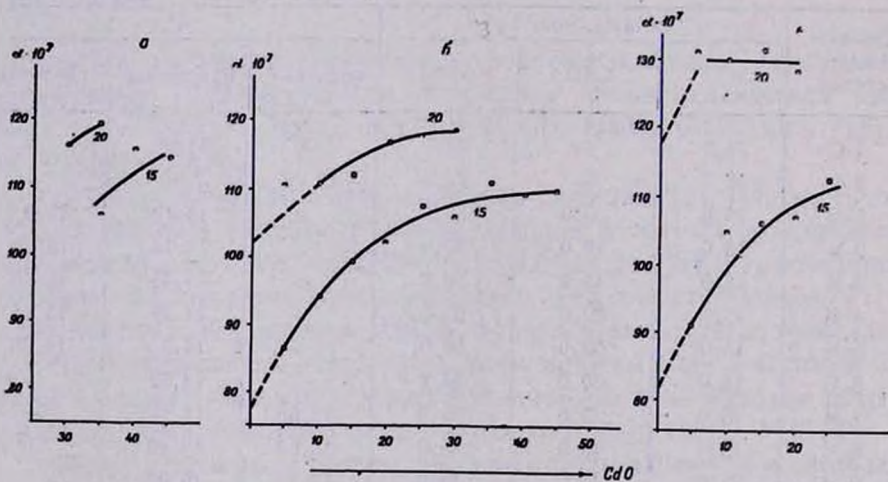


Рис. 2. Коэффициент линейного термического расширения ( $\alpha \text{град}^{-1}$ ) в интервале  $50-400^\circ$  стекло системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Расчеты показали, что значения плотностей по факторам Аппена согласуются с полученными нами экспериментальными данными для составов стекол, содержащих до 30 мол. % окиси кадмия в натриевых и 25 мол. % окиси кадмия в калиевых системах.

Приведенные на рис. 2 результаты измерения КТР исследованных стекол показывают, что влияние окиси кадмия на КТР щелочно-силикатных стекол зависит как от вида и концентрации щелочного иона, так и от концентрации окиси кадмия. В натриевых стеклах при содержании 15 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  наблюдается резкое повышение КТР до содержания при-

мерно 30 мол. % CdO. Выше этого предела КТР остается практически постоянным, в то время как при содержании 20 мол. % Na<sub>2</sub>O увеличение концентрации окиси кадмия за счет SiO<sub>2</sub> до 30 мол. % приводит к небольшому изменению КТР (рис. 26). Аналогичная картина наблюдается и в калиевых стеклах, с той лишь разницей, что в этом случае при содержании 20 мол. % K<sub>2</sub>O введение до 20 мол. % CdO не приводит к изменению КТР. На основании полученных результатов можно предположить, что в исследованных стеклах влияние CdO на КТР связано с ролью иона кадмия в структурной сетке стекла. По-видимому, при малом содержании щелочных окислов замена первых порций SiO<sub>2</sub> на CdO приводит к разрыхлению структурной сетки, при дальнейшем же увеличении содержания окиси кадмия часть ионов кадмия встраивается в структурную сетку стекла. Последнее имеет место также при добавлении первых же порций CdO в стеклах, содержащих большое количество щелочных окислов, имеющих рыхлую структуру.

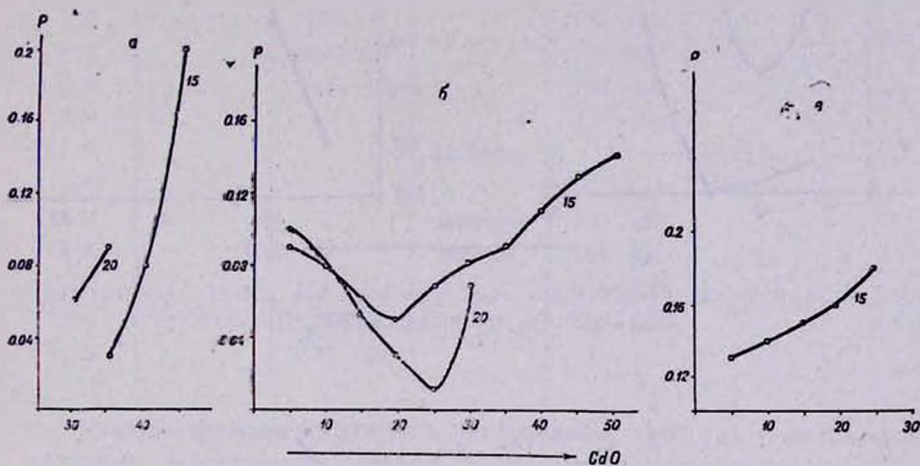


Рис. 3. Химическая устойчивость  $P$  (потеря веса, %) стекол системы  $M_2O$ —CdO—SiO<sub>2</sub> по отношению к дистиллированной воде.

Значения КТР, полученные нами, отличаются от рассчитанных по факторам Аллена. Абсолютная величина парциального множителя окиси кадмия для исследованных нами стекол имеет различные значения, колеблющиеся в широких пределах по сравнению с фактором Аллена.

В исследованных стеклах замена первых порций SiO<sub>2</sub> на CdO при постоянном содержании окиси натрия приводит к незначительному изменению химической устойчивости, а последующая замена понижает ее. С повышением содержания CdO в литиево-силикатных и калиево-силикатных стеклах химическая устойчивость резко понижается (рис. 3,4). Аналогичная картина наблюдалась также для систем  $M_2O$ —ZnO—SiO<sub>2</sub> [6].

Замена кремнезема окисью кадмия приводит к повышению показателя преломления (рис. 5). С повышением содержания щелочных окис-

лов наблюдается незначительное увеличение показателя преломления в натриевых и калиевых стеклах. Расчетные данные показателя преломления по факторам Аббе дают хорошее соответствие с экспериментальными данными как для кадмийсодержащих натрий-силикатных, так и калий-силикатных стекол до 50 и 25 мол. %  $\text{CdO}$ , соответственно.

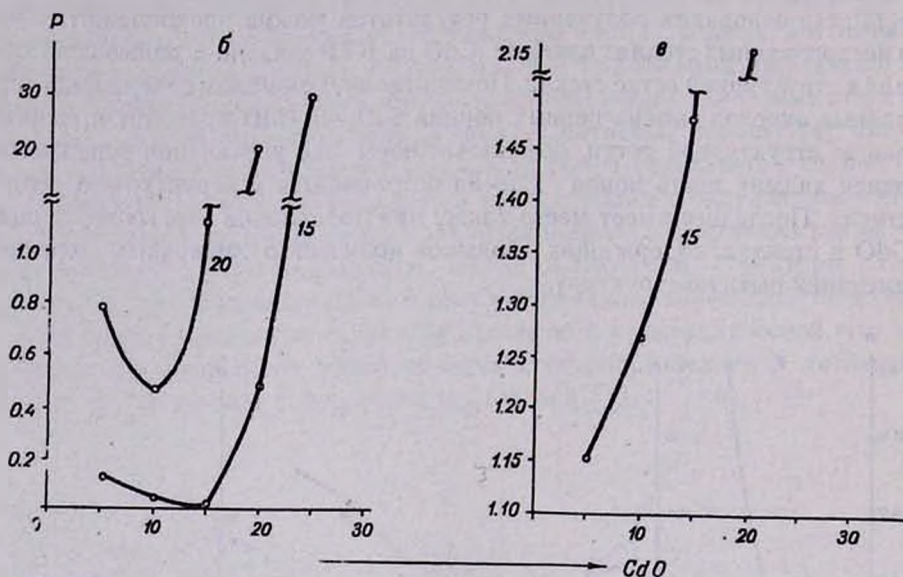


Рис. 4. Химическая устойчивость  $P$  (потеря веса, %) с стекол системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$  по отношению к 20%  $\text{HCl}$ .

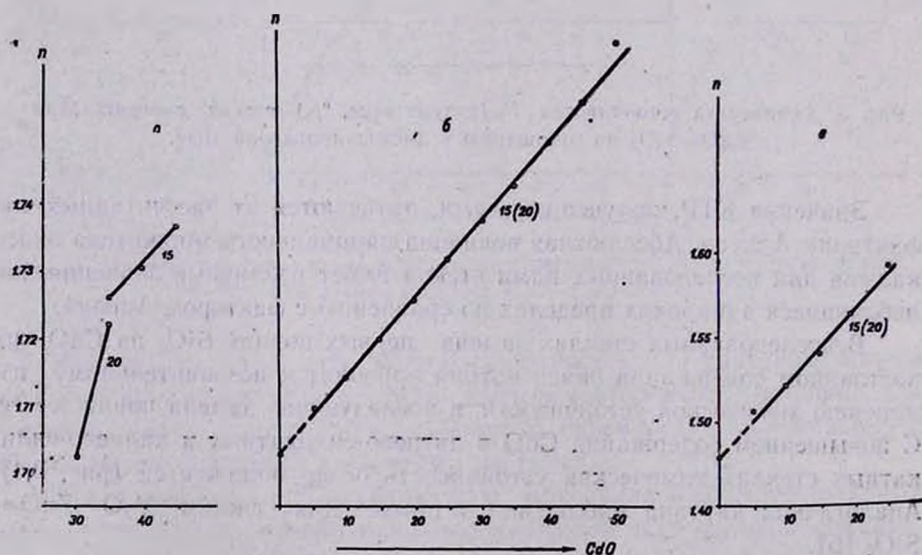


Рис. 5. Показатель преломления  $n$  стекол системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ .

Исследования показали, что литиевые стекла более склонны к кристаллизации, чем натриевые, а калий-силикатные вообще не кристаллизуются при 2-часовой выдержке (табл. 2).

Таблица 2  
Характер и границы кристаллизации стекол систем  $M_2O-CdO-SiO_2$

Шифр стекла	Л и т и е в ы е		Н а т р и е в ы е		К а л и е в ы е	
	характер кристал.	границы крист., °С	характер кристал.	границы крист., °С	характер кристал.	границы крист., °С
1-М			поверхн.	655—1040	не крист.	—
2-М			"	690—1050	"	—
3-М			"	720—870	"	—
4-М			"	750—950	"	—
5-М			объемн.	720—920	"	—
6-М			"	750—960	"	—
7-М	объемн.	650—930	"	720—950	"	—
8-М	"	680—950	"	720—960	"	—
9-М	"	690—1040	"	720—960	"	—
10-М			"	650—1000	"	—
11-М			не крист.	—	не крист.	—
12-М			"	—	"	—
13-М			поверхн.	690—800	"	—
14-М			объемн.	720—830	"	—
15-М			"	615—890	"	—
16-М	объемн.	650—950	"	650—900	"	—
17-М	"	650—640	"		"	—

Рентгенофазовым анализом установлено, что при кристаллизации литиевых и натриевых стекол в основном выделяются  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $Na_2O \cdot SiO_2$  и в незначительных количествах другие силикаты лития, натрия, силикаты кадмия и  $SiO_2$  в различных модификациях, а также соединения, пока не идентифицированные.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄՆԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Տ. ՇԱՀՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Լ Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՑՅԱՆ

Հետազոտված են  $M_2O-CdO-SiO_2$  ( $M_2O=Li_2O, Na_2O, K_2O$ ) համա-  
կարգերի որոշ ապակիների խտությունը, գծային ջերմային ընդարձակման  
գործակիցը, բեկման ցուցիչը, ֆիմիական կայունությունը թորած ջրի և  
20% HCl լուծույթի նկատմամբ և բյուրեղացման հատկությունները:

Նշանակով հետազոտված հատկություններից ենթադրվում է, որ կադմիումի  
իոնը կարող է մտնել ապակու տարածական ցանցի մեջ:

## THE INFLUENCE OF CADMIUM OXIDE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ALKALI-SILICATE GLASSES

H. T. SHAHMURADIAN, K. A. KOSTANIAN and S. G. JAVUKTSIAN

The density linear thermal expansion coefficient, refractive index, chemical stability to distilled water and 20% HCl—solution and crystallizing ability of  $M_2O$ —CdO— $SiO_2$  system glasses (where  $M=K, Na, Li$ ) has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Г. С. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 26, 898, (1973).
2. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, Арм. хим. ж., 28, 692, (1975).
3. И. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская, Практикум, по технологии стекла и ситаллов, Изд. «Литература по строительству», М., 1970, стр. 205.
4. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства стекол и стеклообразующих расплавов, Изд. «Наука», М.-Л., 1973, стр. 167.
5. С. К. Дуброво, Стеклообразные силикаты лития, Изд. «Наука», М.-Л., 1964.
6. В. В. Варгин, С. Г. Джавукцян, В. Э. Мишель, Б. Э. Певзнер, ЖИХ, 45, 1187, (1972).

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕВОДА ЗОЛОТА В КИСЛЫЙ РАСТВОР ТИОКАРБАМИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА. II

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

Ереванский государственный университет

Поступило 7 VI 1974

Подтверждена возможность извлечения золота в кислый раствор тиокарбамида (ТК) под действием озона. Выявлены оптимальные условия извлечения металла в раствор. Установлено, что зависимость средней скорости извлечения золота в раствор описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$V = 0,802 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{ТК}}, \quad V = 0,840 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{O}_3}^{1,4}, \quad V = 0,560 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{K}} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Изучено влияние температуры на процесс комплексообразования. Показано, что параллельно изученному процессу происходит окисление ТК под действием озона.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Возможность химического взаимодействия ТК с Au (III) была высказана Рейнольдсом [1]. В исследованиях по взаимодействию Au (III) и ТК [2,3] с целью аналитического определения Au (III) не обсуждался химизм процесса, хотя авторами и приводится вероятный состав образовавшегося комплексного иона. Более подробные исследования реакций [4] показали, что комплексообразованию предшествует восстановление Au (III) до Au (I). В результате взаимодействия Au (I) и ТК образуется комплексный ион состава  $[\text{Au}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2]^+$ . Авторами приведен вероятный химизм комплексообразования, хорошо согласующийся с экспериментальными данными.

Возможность перехода металлического золота в кислый раствор ТК отмечена в работе Роз [2] и подтверждена экспериментально Плаксиным и Кожуховой [3,9]. С целью выбора наиболее эффективного окислителя в процессе извлечения золота в кислый раствор ТК авторами были испытаны перекись водорода, перекись натрия, ион трехвалентного железа, кислород под давлением и т. д.

В патентной литературе есть сведения о возможности применения озона [9] в процессе извлечения благородных металлов в кислый раствор ТК.

В настоящей работе приведены экспериментальные данные количественного характера, подтверждающие возможность применения озонкислородной смеси в качестве окислителя для извлечения золота в кислый раствор ТК.

## Экспериментальная часть

Изучение процесса перехода золота в кислый раствор ТК проводилось аналогично извлечению серебра по [5]. Золото (чистота 99,6%) подавалось в реактор в виде порошка, проходящего через сито № 100. Концентрация золота определялась экстракционно-фотометрическим [6], ТК и озона—иодометрическим методами [7,8]. В сводной табл. 1 приведены максимальные значения степени извлечения золота в раствор в зависимости от различных факторов. Из табл. 1 видно, что оптимальными условиями для извлечения золота в раствор являются условия опыта № 3, которому соответствуют максимальные скорость и процент извлечения золота и минимальный расход лиганда-комплексообразователя. В остальных опытах, очевидно, создаются благоприятные условия для окисления ТК под действием озона. Следует отметить, что оптимальные условия извлечения золота аналогичны оптимальным условиям взаимодействия серебра с ТК [5], что дает основание сделать заключение о возможности совместного извлечения этих элементов в кислый раствор ТК. Для оценки ТК как лиганда последний факт имеет первостепенное значение, т. к. в золотоносных рудах сульфидного типа оба элемента встречаются совместно.

Таблица 1

Зависимость максимального извлечения золота в кислый раствор ТК от начальных концентраций ТК, серной кислоты, озона и температуры (исходное количество металлического золота во всех опытах равно 0,20 г)

№ опыта	Температура, °С	Время извлечения, мин	Начальные концентрации, моль/л			Расход ТК, %	Максим. извлеч. золота, %	рН
			ТК	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1	25	120	0,37	0,00127	0,102	8,53	80,0	0,79
2	25	120	0,64	0,00127	0,102	9,60	88,0	0,92
3	25	120	0,80	0,00127	0,102	6,50	96,0	0,76
4	25	120	0,64	0,00127	0,153	12,50	86,0	0,67
5	25	90	0,64	0,00127	0,219	20,30	82,0	0,53
6	25	135	0,64	0,00082	0,102	7,18	78,7	0,86
7	25	150	0,64	0,00147	0,102	15,26	88,1	0,97
8	25	135	0,64	0,00171	0,102	17,00	88,0	0,91
9	40	120	0,64	0,00127	0,102	10,80	92,0	0,85
10	55	120	0,64	0,00127	0,102	11,30	93,7	0,82

С целью установления степени воздействия внешних факторов на процесс комплексообразования золота на основании кинетических данных нами было выведено эмпирическое уравнение скорости процесса в зависимости от начальных концентраций исходных веществ (рисунок, табл. 2).

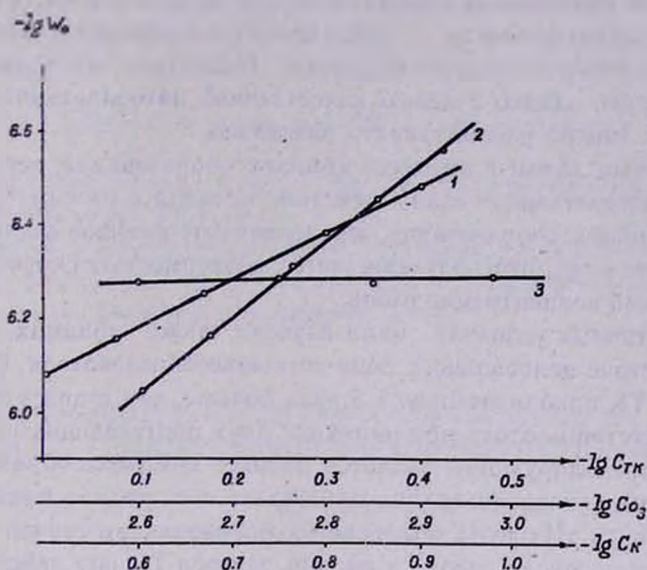


Рис. Зависимость скорости растворения золота от: 1 — концентрации тиокарбамида, 2 — озона, 3 — кислоты.

Таблица 2

Среднее значение скорости комплексообразования золота в зависимости от начальной концентрации ТК, серной кислоты, озона

№ опытов	Концентрация ТК, моль/л	Концентрация озона, моль/л	Концентрация серной кислоты, моль/л	Среднее значение скорости комплексообразования, моль/л·сек
1	0,37	0,00127	0,102	$0,802 \cdot 10^{-6} \cdot C_{TK}$
	0,64			
	0,80			
2	0,64	0,00082	0,102	$0,840 \cdot 10^{-6} \cdot C_{O_3}^{1.4}$
		0,00147		
		0,00171		
3	0,64		0,102	$0,560 \cdot 10^{-6} \cdot C_K$
			0,153	
			0,219	

### Обсуждение результатов

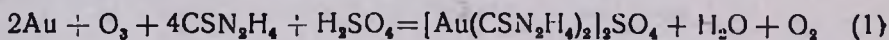
Из основных факторов, обуславливающих скорость комплексообразования ( $C_{TK}$ ,  $C_K$ ,  $C_{O_3}$ ), наиболее существенным является концентрация озона. В обсуждаемом случае озон является единственным окислителем как для извлечения металла в раствор, так и для окисления ТК в карбамид. Помимо сложного гетерогенного характера обоих взаимодей-

ствий, выявление химизма комплексообразования осложняется и тем, что ТК одновременно является и лигандом-комплексообразователем, и исходным реагентом в процессе окисления. Очевидно, оба процесса взаимообусловлены, однако с целью качественной интерпретации основного процесса их можно рассматривать раздельно.

Первичным актом в процессе комплексообразования, вероятно, является непосредственное взаимодействие металла с озоном. Суммарную скорость комплексообразования определяет гетерогенное взаимодействие твердая фаза—газ, что подтверждается зависимостью скорости процесса от исходной концентрации озона.

В идентичных условиях нами изучена также динамика окисления ТК в отсутствие центрального иона-комплексообразователя. В этом случае расход ТК приблизительно в 3 раза больше, чем в присутствии золота. В присутствии золота при наличии двух протекающих параллельно процессов превалирующим является процесс комплексообразования. В процессе комплексообразования наблюдается ощутимое плавное уменьшение значения рН среды, объясняемое образованием серной кислоты.

Процесс перехода золота в кислый раствор ТК под действием озона может быть описан следующей схемой:



Параллельно переходу золота в раствор происходит окисление тиокарбамида под действием озона. Прирост концентрации сульфат-ионов был подтвержден препаративным путем.

На основании данных табл. 2 и рисунка можно вывести эмпирические уравнения зависимости скорости перехода золота в раствор от начальных концентраций исходных веществ (ТК, озона и кислот).

$$V = 0,802 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{ТК}} \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad (2)$$

$$V = 0,840 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{O}_3}^{1,4} \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad (3)$$

$$V = 0,560 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{К}} \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \quad (4)$$

Каждое уравнение справедливо при условии постоянства всех других внешних факторов, могущих влиять на скорость перехода золота в раствор. Приведенные уравнения (2), (3) и (4) показывают, что на скорость наиболее существенно влияет начальная концентрация озона.

### ԹԻՈԿԱՐԲԱՄԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՕՋՈՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՈՍԿՈՒ ԿՈՐԶՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՊԱՐԶԱՐԱՆՈՒՄԸ

Գ. Ս. ԶԹՅԱՆ, Ս. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆՑ, Օ. Հ. ԱՋԵՄՅԱՆ,  
Գ. Ռ. ԱՆԴՐԵՎՅԱՆԻ Ե Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատված է մեծ արագություններով ոսկու կորզման հնարավորությունը Թիոկարբամիդային թթու լուծույթներում օզոնի ազդեցությամբ:

Կորզման պրոցեսի արագութիւնը բնորոշող արտաքին ֆակտորների կինետիկական տվյալների հաշվարկից պարզվել է, որ ուսումնասիրվող փոխարկումը ենթարկվում է՝

$$V = 0,802 \cdot 10^{-6} C_{TK}^{1,64}, \quad V = 0,840 \cdot 10^{-6} C_{O_3}^{1,36}, \quad V = 0,560 \cdot 10^{-6} C_K \text{ մոլ/լ} \cdot \text{վրկ}$$

էմպիրիկ հավասարումների, որտեղ՝  $C_{TK}$ ,  $C_{O_3}$  և  $C_K$ -ն թիոկարբամիդի, օզոնի և թթվի կոնցենտրացիաներն են:

Քննարկված է թթու լուծույթներում հիմնական փոխարկմանը զուգահեռ ընթացող թիոկարբամիդի օզոնի ներկայությամբ օքսիդացման պրոցեսի ազդեցութիւնը ոսկու կորզման արագութեան վրա:

## ON THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF GOLD BY ACIDIC SOLUTIONS OF THIOCARBAMIDE UNDER THE ACTION OF OZONE

G. S. CHTIAN, S. A. VARTANIANTS, O. H. AJEMIAN,  
D. R. ANDRIASSIAN and H. G. BABAYAN

The possibility of extraction the gold by the acid solutions of thiocarbamide under the action of ozone has been demonstrated, and the optimal conditions determined. It has been shown the occurrence of the parallel reaction of the oxydation of thiocarbamide by ozone.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Reynolds. Ann. Chem. Pharm., 150, 232 (1869).
2. T. K. Rose, N. A. Newton, Metallurgie of gold, London (1937).
3. И. В. Плаксин, М. К. Кожухова, ДАН ССР, 31, 7 (1941).
4. Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова. Арм. хим. ж., 19, 412 (1966).
5. Г. С. Чтян, С. А. Варганян, О. А. Аджемян, Д. Р. Андреасян, Г. Г. Бабаян, Арм. хим. ж., 28, 16 (1975).
6. А. И. Блюм, И. А. Ульянова, Методы химического анализа минерального сырья, Изд. «Химия» М., 1963, стр. 39.
7. И. М. Колькоф, Объемный анализ, ГХИ, М., 3, 467 (1961).
8. М. С. Быковская, Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, 1963, стр. 73. ч. 1, Медгиз, М.
9. Авт. свид. № 62487, 1940 г.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА ИЗ ДИСУЛЬФИДОВ $\alpha$ - И $\beta$ -МОДИФИКАЦИИ И МОЛИБДЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Г. С. ЧТЯН, С. З. АКОПЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ерванский государственный университет

Поступило 8 VII 1974

Подтверждена возможность извлечения молибдена в водный раствор под воздействием озона из дисульфидов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации и молибденового концентрата. Установлена преобладающая роль гетерогенного взаимодействия твердая фаза—газ в процессе извлечения молибдена. Наблюдено закономерное уменьшение склонности к окислению при переходе от  $\beta$ - к  $\alpha$ -модификации дисульфида молибдена и молибденовому концентрату. Выявлено влияние исходной концентрации озона, температуры реакционной среды и степени дисперсности твердой фазы на скорость и полноту извлечения молибдена в водный раствор.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 12.

Возможность непосредственного извлечения основного компонента из сульфидных руд и концентратов полиметаллического характера без предшествующей пирометаллургической переработки исследовалась рядом авторов [1—4]. Установлено, что скорость и полнота извлечения молибдена из дисульфида в кислой среде находится в прямой зависимости от величин окислительно-восстановительного потенциала систем, взаимодействующих с дисульфидом молибдена. Хорошие результаты были получены при использовании гипохлорита и перманганата [1]. Очевидно, что присутствие окислителя с более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала [5] должно привести к интенсификации указанного процесса. С учетом вышесказанного нами впервые в качестве окислителя был выбран озон. Выбор последнего диктовался и тем, что в случае положительных результатов исследование могло представить практический интерес.

### Экспериментальная часть

Дисульфид молибдена может существовать в виде восьми политипных модификаций, из которых совершенными по структуре являются  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации [6—9].

Нами были получены  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации дисульфида молибдена по [8] и [9], соответственно.

Идентификация модификаций проводилась по данным дифрактограмм, полученных с помощью рентгенофазового исследования.

Изучение проводилось в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой для сохранения изотермичности процесса. В нижней части реактора помещался фильтр Шотта № 3, обеспечивающий эффективное барботирование кислородо-озонной смеси. Расход газа контролировали заранее градуированным реометром. Концентрация озона определялась иодометрическим [10], молибдена—колориметрическим [11] методами. В табл. 1 приведены экспериментальные данные по исследованию возможности перехода компонентов  $\beta$ -модификации дисульфида молибдена в кислый раствор под воздействием озона, в табл. 2 результаты опытов по извлечению молибдена из дисульфида  $\alpha$ -модификации.

Таблица 1\*

Зависимость максимального извлечения дисульфида молибдена  $\beta$ -модификации в водный раствор от кислотности среды, концентрации озона, температуры и степени дисперсности твердой фазы. ( $\text{MoS}_2$  0,056 г, объем раствора 350 мл, расход кислородо-озонной смеси 27,9 л/час, время извлечения молибдена в водный раствор 90 мин)

№ опыта	Исходные данные					Результаты опытов		
	темп., °C	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ , моль/л	степень дисп., меш	$C$ озона, моль/л $10^4$	pH среды	молибден извлеч. в раствор, %	$W_0 \cdot 10^5$ , моль/мин · л	pH среды
1	25	1,5872	175	3,40	0,02	84,10	4,25	-0,07
2	25	0,7936	175	3,40	0,26	81,59	4,25	0,21
3	25	0,3968	175	3,40	0,54	81,59	4,25	0,52
4	25	0,1587	175	3,40	0,87	81,45	4,25	0,84
**5	25	—	175	1,75	7,0	38,39	1,27	2,46
6	25	—	175	2,15	7,0	62,73	2,0	2,06
7	25	—	175	2,75	7,0	76,91	3,15	1,96
8	25	—	175	3,40	7,0	83,99	4,25	1,97
9	25	—	175	4,50	7,0	82,52	4,25	1,95
10	25	—	175	6,50	7,0	82,66	4,25	1,95
11	16	—	175	3,40	7,0	90,68	4,50	1,94
12	35	—	175	3,40	7,0	81,07	3,50	1,95
13	50	—	175	3,40	7,0	77,51	2,50	1,95
14	60	—	175	3,40	7,0	74,28	2,15	1,98
15	75	—	175	3,40	7,0	70,36	1,90	2,00
16	16	—	120	3,40	7,0	79,26	3,05	1,97
17	16	—	60	3,40	7,0	42,31	1,15	3,81

\* Для всех данных, приведенных в табл. 1 и 2, погрешность определения не превышает 2,5% отн.

\*\* Эксперименты, начиная с опыта 5, проводились в водных растворах, pH 7,0 регулировалась добавлением щелочи.

На рисунке представлена зависимость начальной скорости окисления  $\beta$ -дисульфида молибдена ( $W_0$ ) от исходных концентраций азотной кислоты, озона, а также температуры и дисперсности твердой фазы.

Таблица 2

Концентрация озона  $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, температура реакционной среды  $16^\circ$ , расход озono-кислородной смеси  $27,9$  л/час, объем раствора  $350$  мл,  $\text{MoS}_2$   $0,056$  г, pH  $7,0$ , дисперсность твердой фазы  $175$  меш

Время, мин	Молибден, извлеченный в раствор		pH
	мг/350 мл	%	
5	2,8762	8,56	4,76
15	8,4487	25,14	3,11
30	14,2909	42,53	2,85
60	21,4813	63,93	2,05
90	26,5146	75,75	1,98
180	30,7944	91,65	1,95

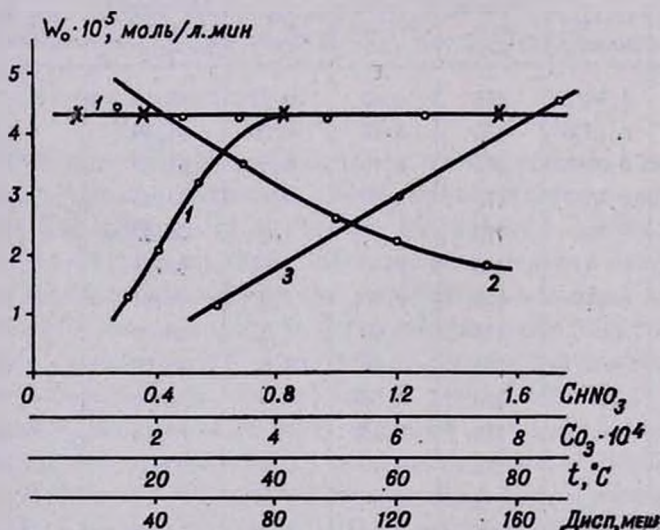


Рис. Зависимость начальной скорости окисления  $\text{MoS}_2$   $\beta$ -модификации от некоторых внешних факторов. x —  $C_{\text{HNO}_3}$ , моль/л, 1 —  $C_{\text{O}_3} \cdot 10^4$  моль/л, 2 — температура реакционной среды,  $^\circ\text{C}$ , 3 — дисперсность частиц  $\text{MoS}_2$ , меш.

Из данных табл. 1 и 2 вытекает, что  $\alpha$ -модификация дисульфида молибдена переходит в раствор под действием озона медленнее и в меньшей степени, чем  $\beta$ -модификация.

Факт перехода компонентов дисульфида молибдена в водный раствор под действием озона побудил нас к изучению возможности извлечения молибдена в жидкую фазу из молибденовых концентратов. В табл. 3 представлен химический состав молибденового концентрата.

Экспериментальные данные, характеризующие извлечение молибдена в водный раствор из молибденового концентрата приведены в табл. 4. Опыты проводились в условиях, оптимальных для извлечения молибдена из  $\alpha$ - модификации дисульфида молибдена (табл. 2).

При сопоставлении данных табл. 1,2 и 4 видно, что Мо в наибольшей степени переходит в водную фазу из  $\beta$ - модификации, в наименьшей—из молибденового концентрата.

Таблица 3

Химический состав молибденового концентрата, %.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Mo	S <sub>обм.</sub>	Ca	Cu	Re	Se
7,12	0,46	1,90	49,00	34,50	1,10	1,10	0,0236	0,0114

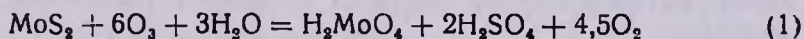
Таблица 4

Динамика извлечения молибдена из молибденового концентрата в водный раствор под действием озона

Время, мин	Молибден, извлеченный в раствор		рН
	мг/350 мл	%	
5	1,2134	3,61	5,85
15	5,1232	15,25	3,94
30	9,5273	28,35	2,91
60	13,6168	49,63	2,13
90	21,2566	63,26	2,03
150	27,6830	82,39	1,97

### Обсуждение результатов

Дисульфид молибдена во всех модификациях реагирует с озоном по схеме

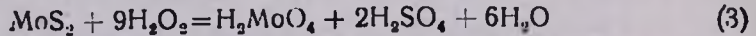


В пользу приведенного уравнения говорит закономерное уменьшение рН среды и образование сульфат-ионов (их присутствие обнаружено препаративным путем).

Величина окислительно-восстановительного потенциала озона в кислой среде приобретает свое максимальное значение, обеспечивая высокую скорость и полноту извлечения молибдена в жидкую фазу. Установлено, что в широком интервале кислотность маточного раствора существенно не влияет на скорость и глубину извлечения молибдена в раствор (табл. 1, опыты 1—4). Этот факт позволяет осуществить процесс окисления дисульфида молибдена без дополнительного расхода кислоты. Из-

влечение молибдена возможно осуществить с приемлемой скоростью и при температурах выше  $60^\circ$  (табл. 1), когда растворение озона в слабнокислой и водной средах при обычных давлениях невозможно [12].

Последнее обстоятельство исключает доминирующую роль гетерогенного взаимодействия между твердой и жидкой фазами, описываемого уравнениями



При изучении влияния начальной концентрации озона на скорость и полноту извлечения молибдена оказалось, что существует некоторая оптимальная концентрация озона, равная  $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Большие концентрации озона не увеличивают скорости и полноты извлечения молибдена. Это, по-видимому объясняется диффузионным характером процесса, когда избыточный озон не вступает в химическое взаимодействие с твердой фазой. Диффузионный характер взаимодействия доказывается и тем, что укрупнение частиц дисульфида приводит к уменьшению скорости перехода молибдена в жидкую фазу (табл. 1, опыты 11, 16 и 17).

В интервале исходных концентраций озона  $(0-3,4) \cdot 10^{-4}$  моль/л скорость извлечения молибдена из  $\beta$ -модификации дисульфида описывается эмпирическим уравнением

$$V = 10 \cdot C_{\text{O}_3}^{2,1} \text{ моль/л} \cdot \text{мин} \quad (4)$$

Из данных табл. 1 (опыты 8, 11—15) была графически определена энергия активации  $E_a$  изучаемого процесса по уравнению Аррениуса, сказавшаяся равной  $3,25$  ккал/моль. Кроме того, был определен порядок реакции окисления дисульфида молибдена по озону, равный 1,82.

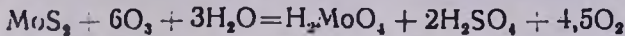
Зависимости скорости и полноты извлечения молибдена из дисульфида от температуры и концентрации озона позволяют утверждать что доминирующую роль в процессе окисления играет гетерогенное взаимодействие твердая фаза—газ. Экспериментальные данные показывают, что процесс окисления дисульфида молибдена может быть проведен также озono-воздушной смесью, что резко упрощает и удешевляет проведение процесса.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍՍՈԼԻՋԻԴԻ  $\alpha$ - եւ  $\beta$ -ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐԻՑ  
ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՑԻՆ ԽՏՈՒՅԹԻՑ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹ-  
ԿՈՐՋՄԱՆ ՀԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՕՋՈՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Ս. Ջ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ Ե Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

ՕՋՈՆԻ ՕՐԻԴՊԱՑՆՈՂ ՎՈՂԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՌՆԱՆՔՈՎ ԲԱՐՐՈՒՄԺԻ ՎՐՈՑԵՆԻ  
ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԴԻՍՍՈԼՎԻԴՐ ԲՈԼՈՐ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԵՆԹԱՐԿՎՈՒՄ

է քիմիական փոխարկման, որը արտահայտվում է հետևյալ գումարային հավասարմամբ՝



Հաստատված է մոլիբդենի լուծման պրոցեսի պինդ-գազ ֆազերի հետերոգեն փոխազդեցության գերակշռող դերը: Դիտված է մոլիբդենի դիսուլֆիդի  $\beta$ ,  $\alpha$ -մոդիֆիկացիաների և մոլիբդենային խտույթի օքսիդացման արագության օրինաչափ անկում: Բացահայտված են օզոնի սկզբնական կոնցենտրացիայի և ռեակցիոն միջավայրի շերմաստիճանի ազդեցությունները մոլիբդենի դիսուլֆիդի կորզման արագության վրա:

Փորձնական տվյալների քննարկումը բերել է այն եզրակացության, որ հնարավոր է մոլիբդենի դիսուլֆիդից, ինչպես նաև խտույթից մոլիբդենի կորզումն իրականացնել ընդունելի արագություններով օզոն-օդ զազային խառնուրդի օգնությամբ:

## THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF $\alpha$ - AND $\beta$ -MODIFICATIONS OF MOLYBDENUM DISULPHIDE AND CONCENTRATION OF MOLYBDENUM UNDER THE INFLUENCE OF OZONE

G. S. CHTIAN, S. Z. HAKOPIAN and H. G. BABAYAN

The possibility of extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -modifications of molybdenum disulphide and its concentration under the influence of ozone has been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. М. Юханов, К. Д. Леонтьева, Цветные металлы, 3, 43 (1953).
2. Н. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова, ЖПХ, 23, 1121 (1950).
3. Н. Н. Кузьминых, Е. Л. Яхонтова, ЖПХ, 23, 1142 (1950).
4. И. Н. Плаксин, Д. М. Юханов, Гидрометаллургия, Металлургияиздат, М., 1949.
5. А. П. Кришков, Основы аналитической химии, т. 2, Изд. «Химия», М., 1970.
6. R. E. Bell, R. Herfert, J. Amer. Chem. Soc., 13, 3351 (1957).
7. А. Н. Зеликман, Ю. Д. Чистяков, Г. В. Инденбаум, О. Е. Крейн, Кристаллография, 6, 389 (1961).
8. А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, ЖПХ, 33, 49 (1960).
9. А. Н. Зеликман, Г. В. Инденбаум, М. В. Тесмицкая, В. П. Шелканова, Кристаллография, 14, 795 (1969).
10. М. С. Быковская, Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, ч. 1, Медгиз, М., 1963.
11. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб. 9, 1025 (1949)
12. Спр. по растворимости, т. 1, Бинарные системы, М.-Л., 1961.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОПИПЕРИДОНА С  
ПЕРМАНГАНАТ-ИОНОМ. V

А. А. САРКИСЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VIII 1975

Методами потенциометрического и амперометрического титрования установлено, что тиопиперидон взаимодействует с перманганат-ионом при отношении 1:2 с образованием двуокиси марганца.

Разработано амперометрическое определение  $Mn(VII)$  тиопиперидоном по току его восстановления при потенциале 0,4 в на фоне 2*н*  $H_2SO_4$  или насыщенного раствора нитрата калия. Индикаторные электроды: платина, графит. Пропорциональность диффузионного тока концентрации перманганат-иона наблюдается на фоне 2*н*  $H_2SO_4$  в интервале  $1,23 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-6}$  М (платиновый электрод), а на фоне  $KNO_3 - 1,83 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$  М.

При использовании графитового электрода оптимальный интервал концентрации сужается. Метод применен для определения миллиграммовых количеств марганца в рудах и стандартных образцах.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Ранее опубликованные сообщения были посвящены исследованию реакций тиопиперидона с золотом (III), серебром, а также с ртутно- и ртуть-ионами [1—3].

В данной статье изложены результаты исследования реакции тиопиперидона с перманганат-ионом.

## Экспериментальная часть

Раствор перманганата готовили растворением его навески в дистиллированной воде и определением титра полученного раствора щавелевой кислотой.

Синтез тиопиперидона был проведен ранее описанным способом [4,5]. Рабочий раствор тиопиперидона готовили растворением его точной навески в ацетоне и далее разбавляли дистиллированной водой до заданного объема.

*Изучение системы  $Mn(VII)$ —тиопиперидон методом потенциометрического титрования.* Для подтверждения стехиометрии реакции было проведено потенциометрическое титрование  $Mn(VII)$  тиопиперидоном на потенциометре ЛПМ-60М с использованием платинового электрода на фоне насыщенного раствора  $KNO_3$  или серной кислоты различной кон-

центрации. Скачок потенциала наблюдается при отношении реагирующих компонентов  $Mn(VII)$ : тиопиридон = 2:1. На дифференциальной кривой получается пик, соответствующий отношению  $Mn(VII)$ : тиопиридон = 2:1 (рис. 1).

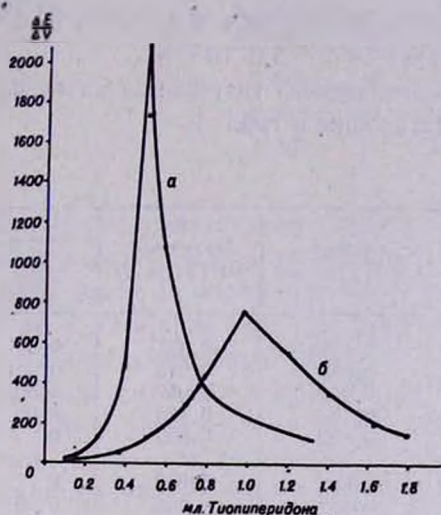


Рис. 1. Дифференциальная кривая потенциметрического титрования  $Mn(VII)$  тиопиридоном: а) фон  $2\text{ н } H_2SO_4$ ,  $M_{KMnO_4} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ ,  $M_{\text{тиоп}} = 9,16 \cdot 10^{-4}$ ; б) фон  $KNO_3$ ,  $M_{KMnO_4} = 7,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $M_{\text{тиоп}} = 9,16 \cdot 10^{-4}$ .

*Исследование системы  $Mn(VII)$ —тиопиридон методом амперометрического титрования.* Амперометрическое титрование перманганат-иона проводили при потенциале 0,4 в на графитовом и платиновом электродах. Перманганат реагирует с тиопиридоном при отношении 2:1 (рис. 2).

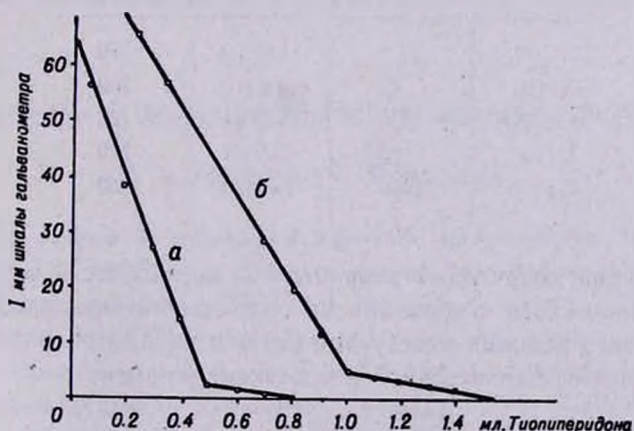


Рис. 2. Кривая амперометрического титрования  $Mn(VII)$  тиопиридоном: а) фон  $2\text{ н } H_2SO_4$ ,  $M_{KMnO_4} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $M_{\text{тиоп}} = 9,16 \cdot 10^{-4}$ ; б) фон  $KNO_3$ ,  $M_{KMnO_4} = 7,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $M_{\text{тиоп}} = 9,16 \cdot 10^{-4}$ .

Пропорциональность между диффузионным током и концентрацией определяемого вещества наблюдалась:

на графитовом электроде — фон 2 н  $H_2SO_4$   $1,52 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$  М;  
фон насыщ.  $KNO_3$   $3,6 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-5}$  М;

на платиновом электроде — фон 2 н  $H_2SO_4$   $1,83 \cdot 10^{-3} - 7,3 \cdot 10^{-6}$  М;  
фон насыщ.  $KNO_3$   $1,83 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$  М.

Данные амперометрического титрования на графитовом и платиновом электродах представлены в табл. 1.

Таблица 1

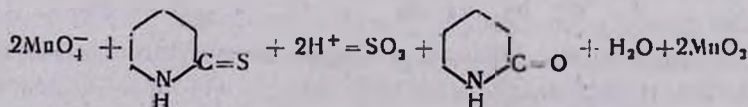
Электрод	Взято Мп (VII), $\mu g$	Получено Мп (VII), $\mu g$	О ш и б к а	
			абс.	отп.
Графитовый	0,082	0,081	0,001	1,2
	0,041	0,040	0,001	2,4
	0,061	0,059	0,002	3,2
	0,103	0,104	0,001	0,8
	0,082	0,082	0	0
Платиновый	0,082	0,082	0	0
	0,165	0,166	0,001	0,5
	0,165	0,165	0	0
	0,250	0,249	0,001	0,4

Было изучено влияние ряда ионов на амперометрическое титрование Мп (VII) тиопиперидоном в вышеуказанных оптимальных условиях (табл. 2).

Таблица 2

И о н	$\frac{[ион]}{[MnO_4^-]}$	И о н	$\frac{[ион]}{[MnO_4^-]}$
Co (II)	5	Al (III)	370
Ni (II)	12	Mg (II)	500
Cr (VI)	150	Ti (IV)	25
V (V)	90	Cu (II)	330
Ca (II)	1000	Fe (III)	1000

*Обсуждение полученных результатов.* Возможность осуществления потенциометрического титрования на платиновом электроде говорит в пользу того, что реакция между Мп (VII) и тиопиперидоном является окислительно-восстановительной и протекает по схеме.



Метод амперометрического титрования Mn (VII) тиопиперидоном проверен на стандартных образцах (табл. 3).

Таблица 3

Наименование стандартного образца	% Mn в анализ. объекте	Получено % Mn	Относительная ошибка
Магнезитовый кирпич № 82	0,045	0,045	0,00
Сталь № 337	0,619	0,616	0,4
Клинкер черн. ший	4,000	3,820	4,5

**Определение марганца в магнезитовом кирпиче.** К навеске кирпича в 2 г добавляли серную кислоту (1:5) и нагревали до растворения кирпича. Затем разбавляли водой до определенного объема, нейтрализовывали едким кали до pH 1—2 и окисляли марганец персульфатом аммония в присутствии 1—2 мл 1% раствора AgNO<sub>3</sub>.

**Определение марганца в стали.** К навеске стали в 1 г добавляли 10 мл царской водки. После растворения образца добавляли воду, нейтрализовывали раствор едким кали до pH 1—2 и окисляли пробу персульфатом аммония в присутствии 1—2 мл 1% AgNO<sub>3</sub>.

**Определение марганца в черном клинкере.** Навеску клинкера помещали в фарфоровую чашку, смачивали 10 мл воды, прибавляли 10 мл соляной кислоты и выпаривали досуха на водяной бане. По охлаждении смачивали содержимое чашки 5—7 мл соляной кислоты, покрывали чашку часовым стеклом и оставляли стоять на 5 мин. Затем добавляли 15—20 мл горячей воды и фильтровали через неплотный фильтр. Солянокислый раствор можно легко перевести в сернокислый многократным выпариванием с серной кислотой до почти полного удаления хлор-иона. Во всех случаях полученный раствор доводили до определенного объема и аликвотные части титровали амперометрически раствором тиопиперидона.

ԹԻՈՊԻՊԵՐԻԴՈՆԻ ԵՎ Mn(VII)-Ի ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Ի. Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Ամպերաչափական և պոտենցիաչափական տիտրումների ճշանակներով հաստատված է, որ Mn(VII)-ը թիոպիպերիդոնի հետ փոխազդում է 2:1 հարաբերությամբ, առաջացնելով Mn(IV)-ի երկօքսիդ:

Մշակված է Mn(VII)-ի ամպերաչափական տիտրման եղանակ 0,4 Ս պոտենցիալի տակ հազեցած KNO<sub>3</sub>-ի և 2 Ն H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ֆոնի վրա պլատինե և գրաֆիտե էլեկտրոդներով: Դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը պլատինե էլեկտրոդի վրա 2 Ն H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ի ֆոնի վրա դիտվում է 1,83 · 10<sup>-3</sup> — 7,3 · 10<sup>-6</sup> M Mn(VII)-ի կոնցենտրացիայի դեպքում, և հազ. KNO<sub>3</sub>-ի ֆոնի վրա 1,83 · 10<sup>-3</sup> — 3,6 · 10<sup>-6</sup> M Mn(VII)-ի կոնցենտրացիայի

դեպքում: Գրաֆիտե էլեկտրոդի վրա դիֆուզիոն հոսանքի ուղիղ համեմատականությունը 2 ն  $H_2SO_4$ -ի ֆոնի վրա դիտվում է  $1,52 \cdot 10^{-3}$ — $3,6 \cdot 10^{-5}$  M և հազ.  $KNO_3$ -ի ֆոնի վրա՝  $3,6 \cdot 10^{-4}$ — $3,6 \cdot 10^{-6}$  M  $Mn(VII)$ -ի կոնցենտրացիայի դեպքում:

Իզանակը կիրառված է հանքերում մանզանի միլիգրամային քանակների որոշման համար:

## STUDIES OF THE REACTION THIOPIPERIDONE WITH MAGNESIUM ION

A. A. SARKISSIAN and V. M. TARAYAN

An amperometric method of titration has been worked out to determine magnesium by using thioipiperidone in  $H_2SO_4$  solutions.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, А. А. Саркисян Арм. хим. ж., 19, 932 (1966).
2. В. М. Тараян, А. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 21, 662 (1968).
3. В. М. Тараян, А. А. Саркисян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 24, 769 (1971).
4. J. Renault, Compt. rend. 74, 232 (1951).
5. J. Prochazka, Coll. Czechosl. Chem. Comm. 12, 305 (1947).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIV. РЕАКЦИЯ ДИАЛКОКСИ- И ДИХЛОРКАРБЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫМИ АЛКЕНАМИ

Н. М. МОРЛЯН, Ж. Л. БАГРАТУНИ, Р. О. МАТЕВОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

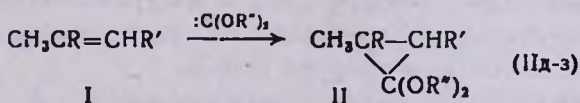
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 16 V 1975

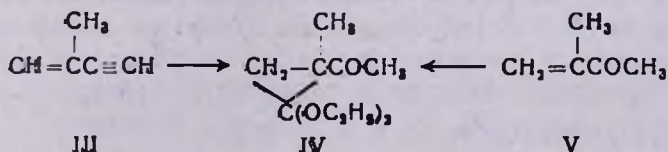
Взаимодействие дихлоркарбена с функционально-замещенными алкенами в протонных растворителях приводит к образованию производных алкоксциклопропанона.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

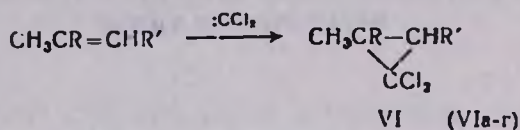
Недавно нами было показано, что в протонных растворителях—спиртах, дихлоркарбен образует с алкенами кетали циклопропанона [1]. Предполагалось, что последние получают путем присоединения диалкоксикарбена в момент его образования из дихлоркарбена к двойной связи. С целью расширения области приложения исследуемой реакции в настоящей работе нами изучено взаимодействие диалкоксикарбенов с некоторыми функционально-замещенными олефинами. Показано, что  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны I в различных спиртах реагируют с диалкоксикарбенами, генерируемыми из эфиров трихлоруксусной кислоты, с образованием кеталей функционально-замещенных циклопропанов (II) по схеме



Интересно, что при вовлечении в указанную реакцию изопропенил-ацетилен (III) получен диэтилкеталь 2-метил-2-ацетилциклопропанона (IV), идентичный с продуктом взаимодействия диэтоксикарбена и метилизопропенилкетона (V).



Если реакцию карбена с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными кетонами проводить в апротонных растворителях, то получают производные дихлорциклопропана (VI), оказавшиеся не способными образовывать кетали (IV) при нагревании со спиртовыми щелочами.



Строение синтезированных кеталей и дихлорциклопропанов VI подтверждено элементным анализом, данными ИК спектров и ГЖХ.

### Экспериментальная часть

Ик спектры сняты на приборе UR-20. ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка хромосорб-Р, Е-301 (10%), газ-носитель—гелий,  $V=2$  л/мин,  $t=150-200^\circ$ .

$\alpha$ ,  $\beta$ -Непредельные кетоны синтезированы по [2—4].

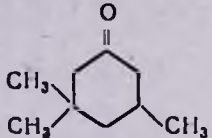
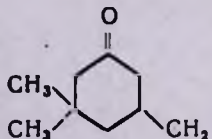
*Синтез кеталей функционально-замещенных циклопропанов.* К алкоголяту, приготовленному из 2,8 г (0,12 г-ат) натрия в 50 мл абс. спирта при охлаждении до  $-10^\circ$  в атмосфере азота прибавляли 0,1 моля непредельного кетона. Затем в реакционную смесь вводили 0,11 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты. После этого смесь перемешивали при  $0^\circ$  4 часа. На следующий день реакционную смесь разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме.

Константы полученных соединений приведены в таблице.

*Синтез функционально-замещенных 1,1-дихлорциклопропанов.* К 0,1 моля сухого метилата натрия и 80 мл сухого гексана при охлаждении до  $-5^\circ$  в атмосфере азота прибавляли 0,1 моля непредельного кетона. Затем в реакционную смесь вносили 0,11 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше  $0^\circ$ . Смесь перемешивали при этой температуре 6 час., оставляли на ночь при комнатной температуре, затем разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира разгоняли в вакууме (табл.).

*Диэтилкеталь 2-метил-2-ацетилциклопропанона.* А. К алкоголяту, приготовленному из 2,8 г (0,12 г-ат) натрия в 50 мл абс. спирта, при охлаждении до  $-5-10^\circ$  в атмосфере азота прибавляли 6,7 г (0,1 моля) изопропенилацетилена. Затем в реакционную смесь вносили 21,1 г (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты. После этого смесь перемешивали при  $0^\circ$  4 часа, оставляли на ночь, разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняли. Выход 4 г (20,2%), т. кип.  $132^\circ/680$  мм,  $d_4^{20}$  0,8456,  $n_D^{20}$  1,3920,  $M_R$  52,38, выч. 52,5. Найдено %: С 65,7; Н 9,2.  $C_{10}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 65,0; Н 9,7.

Замещенные циклопропаны  $\text{RCH}-\text{CR}'\text{R}''$ 

Соединение	R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
									C	H	Cl	C	H	Cl
а	CH <sub>3</sub> CH=CH	H	COCH <sub>3</sub>	Cl	25,3	168/10	1,5410	1,2988	36,62	4,97	50,48	37,00	5,17	50,00
б	CH <sub>3</sub> CH=CH	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	Cl	30,0	205/8	1,5100	1,1890	52,40	4,97	34,68	52,10	5,17	34,30
в	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	18,6	138/46	1,4790	1,1800	46,20	5,05	39,80	46,46	5,53	39,20
г				Cl	44,3	82/2	1,4590	1,1349	55,00	6,10	31,80	54,30	6,30	32,10
д	CH <sub>3</sub> CH=CH	H	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	44,5	145/10	1,5520	1,2084	64,81	8,30	—	65,30	8,69	—
е	CH <sub>3</sub> CH=CH	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	40,6	186/8	1,5270	1,0720	68,41	9,00	—	68,70	9,30	—
ж	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	66,8	74/14	1,4160	0,9584	62,50	9,70	—	62,70	9,30	—
з				OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	31,3	72/10	1,4280	0,9204	71,00	10,20	—	71,60	10,60	—

Б. Получен аналогично вышеуказанному из 8,4 г (0,1 моля) метил-изопропенилкетона. Выход 7 г (37,6%), т. кип. 131—132°/680 мм,  $d_4^{20}$  0,8461,  $n_D^{20}$  1,3936,  $M_{rD}$  52,38. Найдено %: С 65,4; Н 9,35.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIV. ԴԻԱԿՕՔՍԻ ԵՎ ԴԻԺԼՈՐԿԱՐԲԵՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՅՆԻՆՎԵՏՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ ԱԿԵՆՆԵՐԻ ՉԵՏ

Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ժ. Լ. ԲԱԳՐԱՏՈՒՆԻ, Ր. Չ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ Ե Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիբլորկարբենի փոխազդեցությունը ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների հետ պրոտոնային լուծիչներում բերում է դիակօքսի-ցիկլոպրոպանոնների ածանցյալների գոյացման:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIV. THE REACTION OF THE DIALKOXY- AND DICHLOROCARBENES WITH FUNCTIONALLY-SUBSTITUTED ALKENES

N. M. MORLIAN, Zh. L. BAGRATUNI, R. H. MATEVOSSIAN  
and Sh. H. BADAN'IAN

It has been shown that the interaction of dichlorocarbenes with substituted alkenes in protonic solvents leads to the formation of alkoxy-cyclopropanone derivatives.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Ж. Л. Багратуни, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 281 (1975).
2. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», 1968, стр. 675.
3. Н. М. Морлян, С. М. Габриельян, Л. О. Ростомян, Авт. свид. СССР 417410, Бюлл. изобр. № 8, 1974.
4. С. М. Маркевич, В. С. Маркевич, Авт. свид. СССР 287007 (1971), [РЖХ 1971, 18Н58].

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXV. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИХЛОРБРОММЕТАНА И ЭФИРОВ  
 ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕ-  
 ЩЕННЫМИ ДИЕНАМИ

А. Н. СТЕПАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

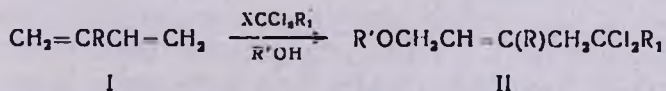
Поступило 29 VIII 1975

Взаимодействие сопряженных и кумулированных диенов с трихлорбромметаном и эфирами трихлоруксусной кислоты приводит к образованию производных галогенгексенов в апротонных и алкоксигексенов в протонных растворителях. Установлено, что присоединение к 1-хлор-2,3-бутадиену протекает без предварительной изомеризации в хлоропрен.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Реакции, в которых в качестве телогена используют соединения, реагирующие с разрывом углерод-галоген связи, изучены довольно широко. Однако в них субстратом в основном служили этилен и его производные. В продолжение начатых ранее работ [1,2] по реакциям радикального присоединения с участием диенов и енинов мы исследовали взаимодействие трихлорбромметана и эфиров трихлоруксусной кислоты с рядом диенов, а также функционально-замещенных енинов в протонных растворителях.

Оказалось, что сопряженные диены—1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен и 2-хлор-1,3-бутадиен в спиртовом растворе в присутствии закиси меди гладко реагируют с трихлорбромметаном с образованием метоксипроизводных II [3—7] вместо ожидаемых функционально-замещенных аллильных галогенидов.

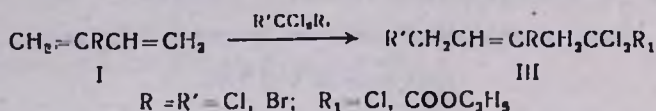


R=H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>=Cl, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X=Cl, Br.

Вероятно, последние получаютс я алкоголизом аллильного галогена в условиях реакции присоединения, т. к. соли одновалентной меди катализируют сольволиз аллильных галогенидов [8]. В аналогичных условиях из бромопрена и трихлорбромметана или эфиров трихлоруксусной кислоты соответственно синтезированы алкоксиалкеновые галогениды или эфиры галогеналкеновых кислот.

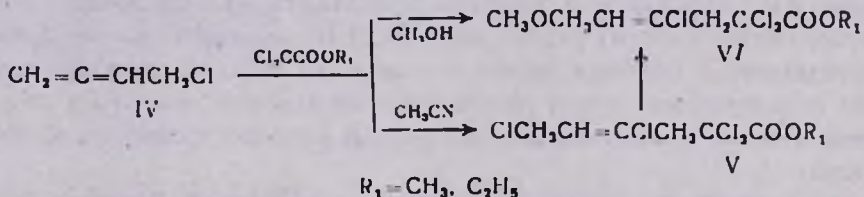
Структура полученных аддуктов II подтверждена сопоставлением с данными ранее опубликованных работ [1, 2], а также изучением их ИК спектров. В них в случае эфиров галогеналкеновых опиртов II ( $R=H, CH_3, Cl, Br; R'=CH_3; R_1=Cl$ ) имеются полосы поглощения кратной связи при 1650 и C—O—C группировки при 1310—1228  $см^{-1}$ . Эфиры галогеналкеновых кислот II ( $R=Br; R'=CH_3; R_1=COOC_2H_5$ ) характеризовались полосами поглощения при 1656 (C=C) и 1752—1745, 1284—1200  $см^{-1}$  ( $COOC_2H_5$ ).

В отличие от протонных растворителей в апротонных реакция хлоропрена и бромопрена с трихлорбромметаном и бромопрена с эфирами трихлоруксусной кислоты приводит к производным аллилгалогенидов III.



Хроматографический анализ (ГЖХ) показал, что аддукты II и III получаются в виде смеси двух изомеров (85% 1,4 и 15% 4,1), представляющих собой продукты 1,4 (II и III) и 4,1-( $R'OCH_2CR=CHCH_2CCl_2R_1$ ) присоединения [3,4,7].

Интересно было также выяснить поведение кумулированных диенов, в частности 1-хлор-2,3-бутадиена IV, как в протонных, так и в апротонных растворителях. При этом были выделены смешанные эфиры алкеновых кислот V или эфиры галогеналкеновых кислот VI, соответственно.



Соединения V и VI оказались идентичными с полученными ранее аддуктами из хлоропрена и эфиров трихлоруксусной кислоты [2].

Можно было полагать, что взаимодействие 1-хлор-2,3-бутадиена (IV) с галогенами протекает через промежуточное образование хлоропрена (продукта анионотропной изомеризации алленового хлорида) с последующим присоединением эфиров трихлоруксусной кислоты. Для выяснения этого вопроса, а также установления места первоначальной атаки аддента на 1-хлор-2,3-бутадиен нами исследована реакция между 1-хлор-2,3-бутадиеном и трихлорбромметаном в протонных растворителях. Если присоединение протекает через первоначальную изомеризацию, то полученный неопределенный эфир не должен содержать брома, в альтернативном случае сольволиз должен подвергаться аллильный галоген из алленового хлорида. Выяснилось, что в аддукте VII бром присутствует. Это полностью доказывает, что реакция протекает с первоначальным присоединением атакующего радикала к конечному углеродному атому алленовой группировки.

## Производные алкеновых кислот II, III, V, VII

№ соединения	R'	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %					
								С		H		Cl, Br	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
II	OCH <sub>3</sub>	H	Cl	49,0	75/4	1,4828	1,2754	35,10	35,38	4,64	4,42	52,10	52,33
II	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	71,5	81/4	1,4900	1,2423	38,56	38,59	5,20	5,05	48,70	48,96
III	Br	Cl	Cl	50,0	100—125/3	1,5420	—	20,49	20,90	1,75	1,74	77,10	77,35
II	OCH <sub>3</sub>	Cl	Cl	79,8 84,0	96—97/3	1,5240	1,4845	29,95	30,25	3,30	3,36	59,40	59,66
II	OCH <sub>3</sub>	Br	Cl	44,7 53,1	90—91/3	1,5154	1,5093	25,15	25,48	2,86	2,83	66,1	66,00
II	OCH <sub>3</sub>	Br	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40,6	115/2	1,5090	1,4334	33,70	33,75	3,64	4,06	47,10	47,18
III	Cl	Br	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32,8	117/1	1,5190	—	29,75	29,58	3,46	3,08	57,72	57,48
VI	OCH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	90,0	120/3	1,5060	1,3626	36,45	36,79	4,14	4,47	40,72	40,86
V		Cl	CH <sub>3</sub>	75,2	121—122/2	1,5108	1,4248	31,20	31,57	3,02	3,00	53,72	53,38
VI	OCH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,6	120/4	1,4930	1,3384	39,30	39,20	4,85	4,71	38,75	38,68
V		Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,0	121—122/1	1,4980	1,3656	34,18	31,58	3,70	3,57	50,50	50,71

\* Исходным соединением явился 1,1,1,4-тетрахлор-5-броипентен-3.

\*\* Исходным соединением явился 1-хлорбутадиен-2,5.



## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

## XXXV. THE INTERACTION OF TRICHLOROBROMOMETHAN AND ALKYL TRICHLOROACETATES WITH SOME CONJUGATED AND CUMULATED DIENS

A. N. STEPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction of trichlorobromomethan and alkyl trichloroacetates leads to the formation of halohexen derivatives in aprotic and alkoxyhexen derivatives in protonic solvents.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971); Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, Арм. хим. ж., 27, 288 (1974).
2. Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж. 25, 820 (1972).
3. M. S. Kharasch, M. Sage, J. Org. Ch., 14, 537 (1947); W. A. Skinner, E. Bishop, D. Tleszen, J. D. Johnston, J. Org. Ch., 23, 1710 (1958).
4. C. S. Hsia Chen, R. F. Stamm, J. Org. Ch., 28, 1580 (1963); C. S. Hsia Chen, E. F. Hosterman, J. Org. Ch., 28, 1585 (1963).
5. Пат. США № 2401099 (1946); 40, 4907 (1946)
6. Б. А. Арбузов, В. Н. Никитина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1131.
7. И. Б. Афанасьев, Н. В. Мамонтова, С. В. Пригода, М. Б. Левинский, Г. Н. Самохвалов, ЖОХ, 1968, 776.
8. L. F. Hatch, R. R. Estes, J. Am. Chem. Soc., 67, 1730 (1945); L. F. Hatch, G. B. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 68, 1197 (1946); В. М. Вайнштейн, Ф. И. Томиленко, Б. А. Шилов, ДАН СССР, 170, 1077 (1966).

УДК 542.91+542.952.537+547.29'26

## РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

### СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ЦИКЛООЛЕФИНОВ ПРИ ПОМОЩИ АЛКИЛФОРМИАТОВ В УСЛОВИЯХ СЕРНОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

М. Б. ОРДЯН, В. С. ГРИГОРЯН, Р. А. АВЕТИСЯН и Я. Т. ЭЙДУС

Ереванский медицинский институт.

Институт органической химии им. М. Д. Зелинского АН СССР, Москва.

Поступило 21 V 1975

Осуществлен одностадийный способ гидрокарбалкоксилирования циклоолефинов при помощи алкилформиатов в условиях сернокислотного катализа при атмосферном давлении. Повышение концентрации и количества серной кислоты, увеличение мольного отношения алкилформиата к циклопентану и температуры реакции приводят к усилению избирательности протекания реакции в сторону образования сложных эфиров.

Рассмотрен химизм реакций, протекающих в этом процессе. Продуктами реакции гидрокарбалкоксилирования циклогексена были в основном соответствующие эфиры 1-метилциклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот и сами кислоты.

Из гомологов циклогексена и циклопентена получают соответствующие эфиры циклогексанкарбоновой кислоты.

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

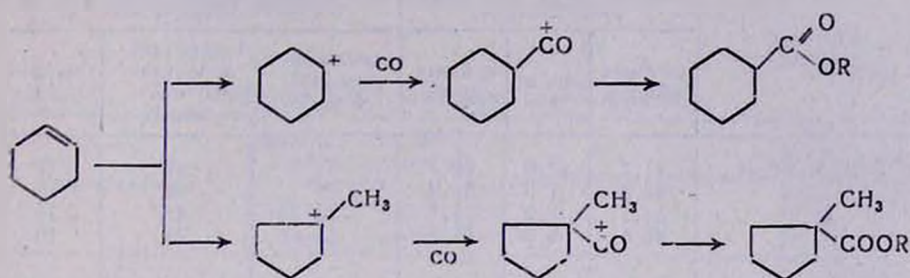
Ранее описаны реакции гидрокарбметоксилирования олефинов муравьиной кислотой при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим добавлением метанола [1—3].

В настоящей работе приведены результаты исследований по осуществлению одностадийного способа гидрокарбалкоксилирования циклоолефинов при помощи алкилформиатов в условиях сернокислотного катализа. В работе применяли этиловый, *n*-пропиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый, *n*-амиловый эфиры муравьиной кислоты и циклоолефины (циклогексен, 1-метил-, 1-этил-, 1-пропилциклогексены—1, 1-этил-, 1-пропилциклопентены—1).

Продуктами реакции в основном являлись эфиры 1-метилциклопентанкарбоновой и циклогексанкарбоновой кислот и сами кислоты из циклогексена и эфиры алкилциклогексанкарбоновых кислот из прочих циклоолефинов.

Таким образом, в отличие от незамещенного циклогексена его гомологи не претерпевают сужения цикла и образуют лишь продукты непосредственного гидрокарбэтоксилирования.

Механизм гидрокарбалкоксилирования циклогексена представляется схемой



На примере циклогексена и этилформиата изучено влияние концентрации, соотношения реагентов, скорости подачи циклоолефина и температуры на ход реакции.

Показано, что при увеличении мольного отношения серной кислоты к циклогексену от 4 до 8 выход сложных эфиров карбоновых кислот, а также суммарный выход эфиров и кислот увеличиваются в 1,6 раза.

Повышение мольного отношения этилового эфира муравьиной кислоты к циклогексену от 3 до 8 не влияет как на выход сложных эфиров, так и на суммарный выход. Однако содержание этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты в смеси сложных эфиров снизилось в 2,5 раза, а этилового эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты увеличилось в 1,4 раза. Это показывает, что увеличение соотношения мольного количества этилового эфира муравьиной кислоты и циклоолефина благоприятствует образованию циклогексильного карбониевого иона.

Из табл. 1 видно, что повышение температуры реакции (от 10 до 50°) и увеличение скорости подачи циклогексена не влияют на состав продуктов.

Результаты гидрокарбалкоксилирования циклогексена различными эфирами муравьиной кислоты показывают, что по мере увеличения алкильного радикала от C<sub>3</sub> до C<sub>5</sub> выход сложных эфиров и суммарный выход уменьшаются в 5,2 и 2,5 раза, соответственно (табл. 2).

Полученные данные объясняются уменьшением скорости гидролиза в том же ряду.

С ростом бокового алкильного радикала в исходном циклоолефине содержание этиловых эфиров 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот уменьшается вдвое, а содержание этиловых эфиров высших кислот возрастает в 1,4 раза. При гидрокарбалкоксилировании 1-этилциклопентена-1 и 1-пропилциклопентена-1 получают почти целиком высокомолекулярные соединения (табл. 3).

### Экспериментальная часть

В пятигорлую круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя ка-

Таблица 1

Влияние условий на протекание реакции гидрокарбонат окисления циклогексена

Условия реакции	Выход, % от исходного циклогексена			Содержание этиловых эфиров в к-т в смесях эфиров, вес. %			
	сложных эфиров	кислот	суммарный	циклогексанкарбонной	1-метилциклопентанкарбонной-1	высших кислот	
$\text{HCOOC}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{10}$	4	47,7	12,0	59,7	35	54	11
	6	49,3	7,9	57,2	38	52	10
	8	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	10	48,5	9,0	57,5	15	75	10
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_6\text{H}_{10}$	4	33,3	4,4	37,7	33	56	11
	6	48,7	5,8	54,5	31	60	9
	8	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	8*	34,0	2,5	36,5	36	52	12
	10	52,0	13,1	65,1	24	66	10
Т, °С	10	38,0	3,1	41,1	26	60	13
	20	42,3	4,4	46,7	26	60	14
	30	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	40	50,5	10,0	60,5	27	60	13
	50	58,0	8,1	66,1	28	59	13
Скорость при окислении $\text{C}_6\text{H}_{10}$	0,25	54,1	7,0	61,1	23	62	15
	0,50	51,5	7,0	59,2	25	60	15
	0,75	52,0	12,2	64,2	28	59	13

\* Взята 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 2

Гидрокарбонат окисление циклогексена в присутствии различных эфиров муравьиной кислоты в условиях сернокислотного катализа

Исходный алкилформиат	Выход, % от исходного циклогексена			Содержание соответствующих эфиров в смесях эфиров, вес. %		
	сложных эфиров	кислот	суммарный	циклогексанкарбонной	1-метилциклопентанкарбонной	высших кислот
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	41,0	10,1	51,1	<i>n</i> -Пропиловый 28,0	65,0	7,0
<i>изо</i> - $\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	36,5	8,7	45,2	<i>изо</i> -Пропиловый 28,0	63,0	9,0
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_4\text{H}_9$	31,4	12,0	43,4	<i>n</i> -Бутиловый 48,0	45,0	7,0
<i>n</i> - $\text{HCOOC}_5\text{H}_{11}$	10,4	13,5	23,9	<i>n</i> -Амилловый 62,0	34,0	4,0

пельными воронками, загружали 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Потом добавляли с постоянной скоростью 0,25 г-мол/час при интенсивном перемешивании в 30° циклогексен из одной капельной воронки и этилформиат из другой,

при той же температуре продолжали перемешивание еще 3 часа, затем реакционную смесь оставляли на ночь. Далее при перемешивании добавляли лед и холодную воду.

Таблица 3

## Гидрокарба.токсирование циклоолефинов

Циклоолефин	Выход, % от исходного циклоолефина		Этиловые эфиры кислот	Содержание в полученных смесях, вес. %
	этиловых эфиров	карб. кислот		
1-Метилциклогексен-1	50,5	10,0	1-Метилциклогексанкарбонной-1	44
1-Этилциклогексен-1	49,0	8,8	1-Этилциклогексанкарбонной-1	31
1-Пропилциклогексен-1	63,4	12,2	1-Пропилциклогексанкарбонной-1	23
1-Этилциклопентен-1	40,5	11,3	1-Метилциклогексанкарбонной-1	4
1-Пропилциклопентен-1	44,9	12,2	1-Этилциклогексанкарбонной-1	5

Были приняты следующие стандартные условия:  $H_2SO_4$ :  $HCOOC_2H_5$ : циклогексен = 8 : 6 : 1.

Исходный циклогексен (т. кип. 82—83°,  $n_D^{20}$  1,4461,  $d_4^{20}$  0,8109) получен дегидратацией циклогексанола в присутствии серной кислоты.

Выделение из реакционной смеси образовавшихся этиловых эфиров и свободных карбоновых кислот и определение состава смесей эфиров методом ГЖХ проводили по методикам [2,3].

ՀԱՅԵՐԱՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՑԻԿԼՈԼԵՖԻՆՆԵՐԻՑ ԱԼԿԻԼՖՈՐՄԻԱՏՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Վ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ցա. Տ. ԷՅԴՈՒՍ

Ուսումնասիրված է ցիկլոլեֆինների հիդրոկարբալկոքսիլացումը մեկ ստադիայով ալկիլֆորմիատների օգնությամբ ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում:

Ցիկլոհեքսենից որպես ռեակցիայի հիմնական պրոդուկտներ ստացվել են 1-մեթիլցիկլոպենտանկարբոնաթթվի և ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի էսթերները, իսկ տեղակալված ցիկլոլեֆիններից՝ ալկիլցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի էսթերները: Որպես ստանդարտ ընդունված են հղել ռեակցիայի հետևյալ պայմանները:  $H_2SO_4$ :  $HCOOR$ : ցիկլոլեֆին մոլային հարաբերությունը՝ 8:6:1, ջերմաստիճանը՝ 30°:

REACTIONS OF HYDROCARBALCOXYLATION.  
SYNTHESIS OF ESTER FROM CYCLOOLEFINES BY MEANS  
OF ALKYLFORMIATES CATALYSED BY SULFURIC ACID

M. B. ORDIAN, V. S. GRIGORIAN, R. A. AVETISSIAN and Ya. T. EYDUS

Hydrocarbalkoxylation by cycloolefines by means of alkylformiates has been performed as an one stage procen using sulfuric acid as a catalyst under atmospheric pressure. The conditions which lead to the formation of esters has been determined and the chemistry of the reaction eluciated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, В. С. Григорян, Р. В. Аветисян, Я. Т. Эйдус, Изд. АН СССР, сер. хим., 1971, 1121.
2. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 1, 880, 1177 (1965), Изв. АН Арм. ССР. ХН, 18, 487 (1965), 16, (1965), Сб. Проблемы органического синтеза, ЖОХ, 1965, стр. 5, 10; М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, ЖОХ, 1, 1783 (1965); Арм. хим. ж., 19, 765 (1965), 20, 34 (1967).
3. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XI, IX. 5-R-6-БЕНЗИЛ- И 5-R-3,6-ДИБЕНЗИЛ-1,2,3,4,5,6-ГЕКСАГИДРОАЗЕПИНО-  
 [4,5-b] ИНДОЛЫ

Л. С. ГАЛСТЯН и Г. Л. ПАПАЯН

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

Поступило 22 II 1974

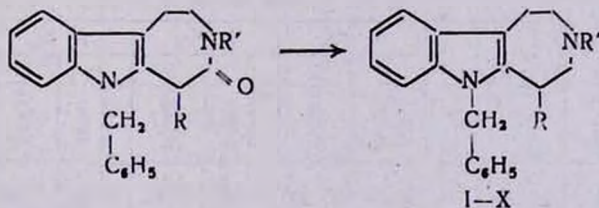
5-R-6-Бензил-4-оксо- и 5-R-3,6-дибензил-4-оксоазепиноиндолы восстановлены алю-  
 могидридом лития (АГЛ) в соответствующие азепиноиндолы.

По азепиновому азоту получен ряд 3-N-замещенных производных.

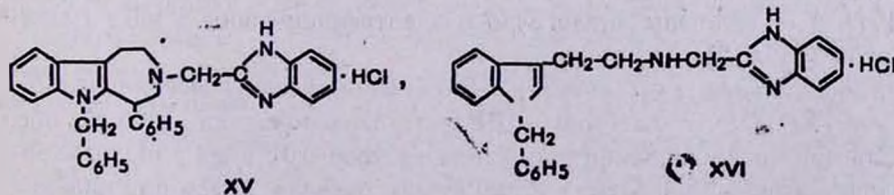
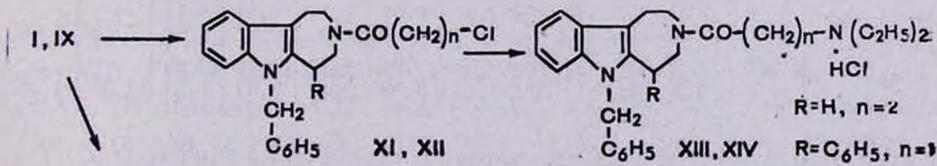
Табл. 3. биб. ссылок 1.

С целью изучения фармакологических свойств 5-R-6-бензил-4-оксо-  
 и 5-R-3,6-дибензил-4-оксоазепиноиндолы [1] были восстановлены по оксо-  
 группе АГЛ и переведены в кристаллические гидрохлориды.

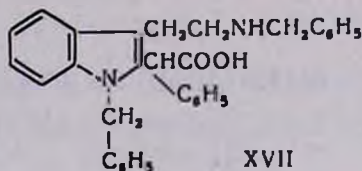
По азоту I и IX получены хлорацильные XI, XII и соответствующие  
 им диэтиламинопроизводные XIII, XIV, а из I и 1-бензилтриптамина --  
 бензимидазолметильные производные XV, XVI.



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H (I); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (II); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, H (III); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (IV);  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>, H (V); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (VI); (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, H (VII);  
 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (VIII); H, H (IX); H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (X).



В условиях [1] была произведена дециклизация невосстановленного II ( $R' = C_6H_5CH_2$ ) в 1-бензил-2- $\alpha$ -карбоксибензил-N-бензилтриптамин (XVII).



Бензилирование I ( $R = H$ ) хлористым бензилом дало идентичное соединение.

### Экспериментальная часть

**5-R-6-Бензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино[4,5-b]индолы.** Смесь 0,01 моля оксазепиноиндола в 50 мл сухого бензола, 4г (0,1 моля) АГЛ в 70 мл абс. эфира нагревали на водяной бане 8 час. Реакционную массу разложили 20 мл воды, экстрагировали эфиром, экстракт промыли водой и высушили над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя маслообразный остаток закристаллизовали протиранием петролейным эфиром. Перекристаллизация из бензол-петролейного эфира (табл. 1).

Таблица 1

Гидрохлориды и основания 5-R-6-бензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино[4,5-b]индолы I, III, V, VII, IX

R	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %		Cl, %	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55,5	117—119	85,23	85,80	6,82	6,75	7,95	7,59	—	—
	62,0	135—137	—	—	—	—	7,20	7,40	9,14	9,13
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	52,3	75—76	85,22	85,70	7,10	7,10	7,65	7,69	—	—
	70,0	123—124	—	—	—	—	6,95	7,27	8,82	8,70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub>	45,0	155—156	—	—	—	—	3,36	3,15	8,52	8,33
	56,8	106—107	86,91	87,64	6,54	7,14	6,54	6,71	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	45,0	164—165	—	—	—	—	6,02	6,34	7,64	8,00
	60,0	115—116	82,61	82,08	7,24	7,42	10,15	10,50	—	—
H	57,0	173—175	72,96	73,40	6,72	7,40	8,96	9,23	11,36	11,46

**5-R-3,6-Дибензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино[4,5-b]индолы II, IV, VI, VIII, X.** Получены аналогично и идентифицированы в виде гидрохлоридов (табл. 2).

**3-Хлорацильные производные 5-R-6-бензилгексагидроазепино-[4,5-b]-индолы (XI, XII).** К раствору 0,01 моля азепиноиндола в 50 мл абс. бензола при перемешивании прикапали раствор 0,01 моля хлорангидрида хлоркарбоновой кислоты в 25 мл сухого бензола. Затем при кипении

смеси и пропускании тока азота, в течение 15 мин. прибавили 1 г порошкообразной прокаленной окиси кальция. Реакционную смесь кипятили еще 6 час., затем отфильтровали и действием петролейного эфира осадили продукт реакции. Перекристаллизация из бензол-петролейного эфира. Хроматография в тонком слое окиси алюминия II степени активности показала одно пятно (табл. 3).

Таблица 2

Гидрохлориды 5-R-3,6-дибензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино-[4,5-b]индолов II, IV, VI, VIII, X

R	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38,5	121—122	5,85	6,40	7,42	7,21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	40,2	149—151	5,68	5,50	7,20	7,32
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub>	33,8	61—61	5,55	5,22	6,64	6,88
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	41,6	98—99	5,16	5,45	6,54	6,41
H	45,5	70—71	6,95	7,45	8,82	9,38

Таблица 3

Гидрохлориды хлорацильных, диэтиламинобензимидазолметильных производных XI—XVI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
XI	66,7	131—132	7,64	7,37	9,69	9,61
XII	52,7	172—173	6,53	6,09	8,28	8,65
XIII	51,3	70—73	9,55	9,51	8,37	8,17
XIV	50,2	67—68	8,37	8,02	7,07	7,47
XV	60,0	169—190	10,82	11,13	6,86	7,10
XVI	76,4	175—178	13,44	13,30	8,52	8,88

Гидрохлориды 3-диэтиламиноацильных производных азепиноиндолов XIII, XIV. К бензольному раствору 0,01 моля 3-хлорацильных производных XI, XII прибавили 0,02 моля бензольного раствора диэтиламина. Смесь оставили на ночь при комнатной температуре. После обработки вещества выделили и идентифицировали в виде гидрохлоридов (табл. 3).

Гидрохлориды 3-[2-бензимидазолметильных] производных 5-фенил-6-бензилазепиноиндола и 1-бензилтриптамина XV, XVI. К бензольному раствору 0,01 моля 5-фенил-6-бензилазепиноиндола или 0,02 моля бензилтриптамина прибавили 0,01 моля 2-хлорметилбензимидазола в 20 мл абс. спирта. Смесь нагревали 18 час. После прибавления

абс. эфира вещества осаждались в виде гидрохлоридов. Переосаждение из спирт-эфира (табл. 3).

*1-Бензил-2-α-карбоксібензил-N-бензилтриптамин (XVII).* К 4,5 г (0,01 моля) 5-фенил-3,6-добензил-1,2,3,4,5,6-гексагидро-4-оксоазепино[4,5-*b*] индола в 60 мл ледяной уксусной кислоты прибавили 30 мл 4*n* ортофосфорной кислоты. Кипятили 48 час. Экстрагировали бензолом, промыли водой и высушили над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток закристаллизовали протиранием петролейным эфиром. Перекристаллизация из бензол-петролейного эфира. Выход 1,9 г (40%), т. пл. 128—130°. Найдено %: С 80,80; Н 6,80; N 6,34.  $C_{32}H_{29}N_2O_2$ . Вычислено %: С 81,18; Н 6,13; N 5,92.

### ԻՆՎՈՒԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIX. 5-R-6-ԲԵՆԶԻԼ- և 5-R-3,6-ԴԻԲԵՆԶԻԼ-1,2,3,4,5,6-  
ՀԵՔՍԱՀԻԴՐՈԱԶԵՊԻՆՈ[4,5-*b*]ԻՆՎՈՒՆԵՐ

Վ. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Հ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

Ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության նպատակով սինթեզված են 5-R-6-բենզիլ- և 5-R-3,6-դիբենզիլ-1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրոազեպինո[4,5-*b*]-ինդոլներ, որոնք ստացվել են 5-R-6-բենզիլ-4- և 5-R-3, 6-դիբենզիլ-4-օքսոազեպինոինդոլների վերականգնումով:

Ստացված են վերականգնված նյութերի մի շարք ածանցյալներ:

### INDOLE DERIVATIVES

XLIX. 5-R-6-BENZYL- AND 5-R-3,6-DIBENZYL-1,2,3,4,5,6-HEXAHYDRO-AZEPINO[4,5-*b*]INDOLES

L. S. GALSTIAN and H. L. PAPAYAN

Several 5-R-benzyl- and 5-R-3,6-dibenzyl-1,2,3,4,5,6-hexahydroazepino[4,5-*b*] indoles and their derivatives have been synthesized.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

Վ. Л. С. Галстян, Г. Л. Папаян, Арм. хим. ж., 27, 331 (1947).

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 2-МЕТОКСИ-4,6-ДИГЛИЦИЛ-  
 S-ТРИАЗИНА, ЕГО ХЛОРАНГИДРИДА И ДИЭТИЛОВОГО  
 ЭФИРА С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Г. М. ПОГОСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫХ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 III 1975

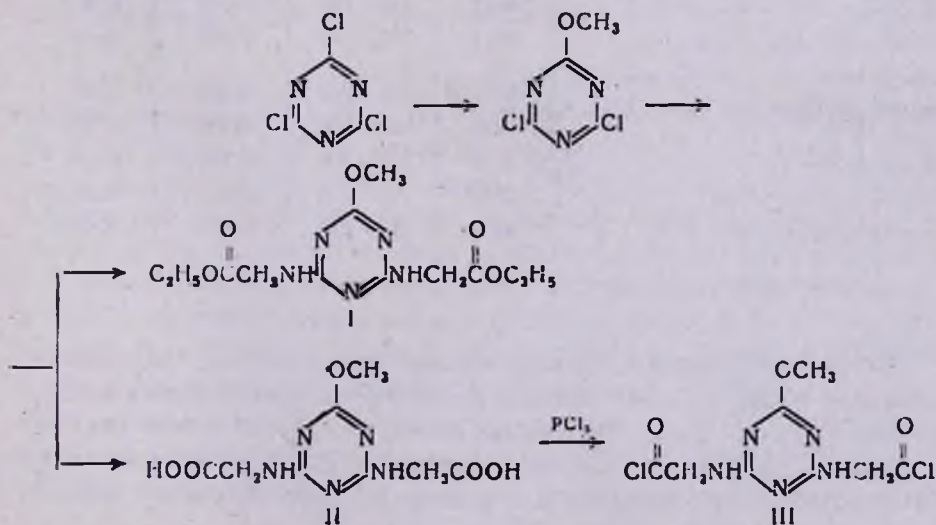
Осуществлен синтез 2-метокси-4,6-диглицил-s-триазины, его хлорангидрида и диэтилового эфира. Изучены поликонденсация полученных соединений с этиленгликолем, а также некоторые свойства полученных полиэфиров. Установлено, что полимеры с хорошими физико-химическими характеристиками получают при взаимодействии дикислоты с этиленгликолем в дитолуолметане. Показано, что лучшим катализатором является *p*-толуолсульфокислота, а природа растворителя сильно влияет на характеристическую вязкость полимеров.

Табл. 4, библи. ссылок 10.

Известно, что введение симметричного триазинового цикла в макромолекулы полимеров приводит к повышению их термостойкости [1, 2]. В литературе имеется очень мало сведений о влиянии различных факторов на процесс поликонденсации производных циануровой кислоты с гликолями, диаминами и другими бифункциональными соединениями.

В настоящей работе изучено влияние продолжительности нагревания, природы растворителя, катализатора, типа исходного бифункционального производного циануровой кислоты на поликонденсацию с этиленгликолем.

Синтез 2-метокси-4,6-диглицил-s-триазины и его производных осуществляли по схеме



Этиловый эфир 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (I) получали взаимодействием 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина со свежеприготовленным этиловым эфиром глицина в бензоле в присутствии триэтиламина.

Синтез 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (II) осуществляли по видоизмененной методике Бенка [5] взаимодействием 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина с глицином в присутствии щелочи.

Полиэфиры получали взаимодействием этиленгликоля с I—III в различных условиях.

Синтез полимера на основе I и этиленгликоля осуществляли взаимодействием I с 3—5% избытком этиленгликоля в расплаве. Поликонденсацию проводили в присутствии ряда веществ кислого, нейтрального и щелочного характера. При выборе катализатора мы руководствовались имеющимися в литературе данными о катализирующем действии ряда веществ на процессы поликонденсации [6, 7]. Катализатор брали в количестве 1% от общего веса. Результаты этих исследований приведены в табл. 1, из которой видно, что использованные катализаторы мало влияют на выход, температуру плавления и характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) полученных полимеров. Только *p*-толуолсульфокислота, окись магния и уксуснокислый цинк оказывают небольшое каталитическое действие.

Таблица 1

Влияние катализаторов на выход, т. пл.\* и характеристическую вязкость полимеров при поликонденсации с этиленгликолем в расплаве (продолжительность реакции без вакуума 4 часа при 175—195°, в вакууме 5 мин 3 часа при 200°) в тече азота

Катализатор	Выход, полимера, %	Т. пл., полимер, °С	[ $\eta$ ] полимера, дл/г. 20°	
			в ДМФА	в ледяной уксусной кислоте
—	54,1	140—150	0,058	0,088
<i>p</i> -Толуолсульфокислота	62,1	180—185	0,063	0,096
Цинк хлористый (*езводный)	66,6	190—200	0,014	0,021
Кадмий сернокислый (кристаллогидрат)	59,0	60—170	0,046	0,070
Окись магния	55,0	150—160	0,060	0,091
Уксуснокислый натрий	58,8	170—175	0,054	0,082
Уксуснокислый цинк	54,8	180—195	0,059	0,090

\* Здесь и далее т. пл. полимеров определялась в капилляре.

Поликонденсацию I с этиленгликолем (эквимольные количества) проводили также в высококипящем растворителе в присутствии катализаторов и без них (табл. 2). Отсюда видно, что дитоллилметан является лучшей, чем нитробензол, средой для реакции. В присутствии *p*-толуолсульфокислоты при нагревании в течение 8,5 час. получили полимер

почти с такой же  $[\eta]$ , как при нагревании без катализатора в течение 18 час. (опыты 1,4). Как и следовало ожидать, сравнительно высокие значения температур плавления и выходов полимеров наблюдаются при поликонденсации в расплаве (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности нагревания и катализатора на поликонденсацию I с этиленгликолем в дитоллилметане и нитробензоле при 175—205°

№ опыта	Катализатор	t, °C	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °C	[ $\eta$ ] полимера, дл/г, 20°	
					в ДМФА	в ледяной уксусной кислоте
1	Без катализатора	18,0	38,7	110—120	0,057	0,036
2	Без катализатора*	18,0	23,4	90—110	0,045	0,068
3	Без катализатора	8,5	26,1	105—115	0,047	0,071
4	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	8,5	20,5	185—195	0,055	0,083
5	Уксуснокислый цинк	8,5	19,9	160—175	0,049	0,074
6	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	14,5	29,0	140—150	0,058	0,088

\* Поликонденсация проводилась в нитробензоле.

\*\* Продолжительность нагревания, час.

Образовавшиеся полиэфиры очищали 2-кратным переосаждением из диметилформамидных растворов полимеров диэтиловым эфиром. Полимеры представляют собой коричневые и серые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, но хорошо растворимые в диметилформамиде (ДМФА), нитробензоле, *m*-крезоле, уксусной и муравьиной кислотах. Низкие значения  $[\eta]$  (0,021—0,096 в ледяной уксусной кислоте при 20°) указывают на низкий молекулярный вес полимеров.

Для сравнения реакционной способности исходных циануратов изучали поликонденсацию II и III с этиленгликолем в различных условиях (табл. 3 и 4).

При сравнении данных табл. 1—3 видно, что дикислота более реакционноспособна, чем диэфир, что соответствует литературным данным [8]. Так, в случае диэфира, поликонденсация идет с очень медленной отгонкой спирта при 175—190° в течение нескольких часов, а в случае дикислоты уже при 175—180° бурное выделение воды заканчивается за 0,5—1 час. Очевидно, за это время завершается первая стадия реакции. При поликонденсации II с этиленгликолем в дитоллилметане образуется 13—15% полимера, растворимого в ДМФА, и 47—58% не растворимого в нем. В опытах 3—6 (табл. 3), образовавшиеся полимеры растворимы только в муравьиной кислоте. Из данных табл. 3 видно, что увеличение продолжительности нагревания приводит к образованию полиэфира, не растворимого даже в муравьиной кислоте, и лучшей средой является дитоллилметан.

Таблица 3

Влияние растворителя и продолжительности нагревания на выход, температуру плавления и характеристическую вязкость полимеров при поликонденсации II с этиленгликолем

№ опыта	Растворитель	Продолжительность ( $\tau$ ) нагревания, час				Выход полимера, %		Т. пл. полимера, °С		[ $\eta$ ] полимера в муравьиной кислоте, д.л./г, 20°	
		без вакуума		в вакууме		А	Б	А	Б	А	Б
		$\tau$ , °С	$t$ , °С	$\tau$ , °С	$t$ , °С						
1	Дитолилметан	14,5	175—220	—	—	13,0	46,8	205—215	280—290	0,052	—
2	Дитолилметан	7,5	175—220	—	—	15,1	58,3	130—140	275—285	0,050	0,074
3	*Без растворителя	3,5	175—195	4	200	—	26,6	—	245—255	—	0,069
4	Без растворителя	3,5	175—195	4	200	—	25,0	—	230—235	—	0,071
5	*Нитробензол	7,5	175—205	—	—	—	21,7	—	220—230	—	0,092
6	Нитробензол	7,5	175—205	—	—	—	22,1	—	215—225	—	0,083

\* Поликонденсация проводилась в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.

А) Растворимого в ДМФА.

Б) Не растворимого в ДМФА.

Таблица 4

Влияние растворителя на выход и характеристическую вязкость полимеров при неравновесной поликонденсации III с этиленгликолем

Растворитель	Акцептор HCl	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °С	[ $\eta$ ] полимера в муравьиной кислоте, д.л./г, 20°
Дитолилметан	триэтиламин	53,2	230—240	0,050
Нитробензол	патр едкий	52,9	210—220	0,052
Толуол	триэтиламин	64,5	230—235	0,054
Хлороформ	триэтиламин	81,0	255—265	0,076

При проведении поликонденсации II с этиленгликолем в расплаве наблюдается понижение выхода и [ $\eta$ ] по сравнению с опытами с применением растворителя. Это связано с тугоплавкостью исходной дикислоты и плохим перемешиванием компонентов. Опыты 3 и 5 мы проводили в присутствии 1% *n*-толуолсульфокислоты но, в отсутствие растворителя каталитического действия не наблюдалось, тогда как в нитробензоле катализатор оказал положительное влияние. Это объясняется тем, что в отсутствие растворителя невозможно равномерно распределить катализатор во всем объеме компонентов.

Полученные на основе II и этиленгликоля полиэфиры очищали пересаживанием из муравьинокислых растворов полимеров метанолом. Они представляют собой светло- и темно-серые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях, мало растворимые в уксусной и хорошо растворимые в муравьиной кислотах.

Поликонденсацию III с этиленгликолем осуществляли неравновесным методом — взаимодействием взвеси III в различных растворителях с этиленгликолем в присутствии триэтиламина и едкого натра как акцепторов хлористого водорода. Концентрация реагентов составляла 0,1 г-моль/л. Образовавшиеся полимеры переосаждали эфиром из ДМФА. Результаты исследований приведены в табл. 4. Полиэфиры на основе III с этиленгликолем представляют слегка желтоватые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях, мало растворимые в уксусной и хорошо растворимые в муравьиной кислотах.

Выходы всех полиэфиров определяли после однократного переосаждения.

Изучение поликонденсации I—III с этиленгликолем показало, что II и III более целесообразно использовать в качестве исходных соединений.

При определении характеристической вязкости полученных полимеров отмечено, что она сильно изменяется в зависимости от природы растворителя. Из табл. 1, 2 видно, что значения  $[\eta]$  полимеров в ледяной уксусной кислоте почти в 2 раза выше, чем в ДМФА, что соответствует литературным данным [9].

### Экспериментальная часть

**Исходные соединения.** Цианурхлорид (т. пл. 146—147°) очищали 2-кратной перекристаллизацией из бензола [10]. 2-Метокси-4,6-дихлор-*s*-триазин синтезировали по [3], очищали перекристаллизацией из гептана. Этиловый эфир глицина получали по [4].

**Этиловый эфир 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триазина (I).** К 3,3 г (0,018 моля) 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина в 50 мл безводного бензола при интенсивном перемешивании прикапали раствор 3,8 г (0,036 моля) свежеприготовленного этилового эфира глицина и 3,7 г (0,036 моля) триэтиламина в 10 мл безводного бензола, поддерживая температуру реакционной массы 8—10°. Смесь перемешивали еще 2 часа при комнатной температуре и 30 мин. при кипении растворителя. На следующий день образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили в вакуум-эксикаторе при 50°. Получено 4,5 г (78%) белого кристаллического порошка с т. пл. 130—132°. Найдено %: С 46,31; Н 6,40; N 22,30.  $C_{12}H_{19}N_5O_7$ . Вычислено %: С 46,0; Н 6,11;

О  
 $\text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{---} \text{H} \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} | \\ \text{---} \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{---} \text{O} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} | \\ \text{---} \end{array}$   
 N 22,35. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : —N—H 3300, —C—O—C 1786, 1214, 1190 и 1150,  $\text{C}=\text{N}$  сопр. 1543 и 1610.

**2-Метокси-4-6-диглицил-*s*-триазин (II).** К приготовленной при 2° суспензии 18 г (0,1 моля) 2-метокси-4,6-дихлор-*s*-триазина в 40 мл воды, при энергичном перемешивании, прикапали 15 г (0,2 моля) глицина в 40 мл 5*n* раствора едкого натра в воде, поддерживая температуру не выше 10°. Реакционную смесь перемешивали еще 1 час. при этой же тем-



тількию водою, метанолом и эфиром. Очистили переосаждением эфиром из ДМФА.

Все полученные образцы полимеров сушили в вакууме до постоянного веса.

2-ՄԵԹՕՔՍԻ-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆԻ, ՆՐԱ ՔԼՈՐԱՆԶԻԴՐԻԴԻ ԵՎ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԷԹԻԼԵՆԳԼԻԿՈԼԻ ՀԵՏ ՊՈԼԻԿՈՆԵՆՍԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է 2-մեթօքսի-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինի, նրա քլորանհիդրիդի և դիէթիլէսթերի սինթեզը: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների պոլիկոնդենսացումն էթիլենգլիկոլի հետ և ստացված պոլիէսթերների մի քանի հատկությունները: Ցույց է տրված, որ լավ ֆիզիկա-քիմիական հատկություններով պոլիմերներ ստացվում են դիէթիլի և էթիլենգլիկոլի փոխազդումով: Տվյալ ռեակցիայի համար լավագույն կատալիզատոր է հանդիսանում պ-տոլուոլսուլֆոթթուն, իսկ լուծիչի ընտրված ազդում է ստացված պոլիմերների ընտրական մածուցիկության վրա:

THE SYNTHESIS OF 2-METHOXY-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE, ITS CHLORANHYDRIDE AND DIETHYL ESTER AND THEIR POLYCONDENSATIONS WITH ETHYLENGLICOLE

G. M. POGHOSSIAN and V. N. ZAPLISHNI

The synthesis of 2-methoxy-4,6-diglycyl-s-triazine, its chloroanhydride and diethyl ester have been carried out. The polycondensation of above mentioned compounds with ethylenglicole has been studied. It has been shown, that *p*-toluensulfoacid is the best catalyst of this reaction and that the nature of solvent greatly influences the characteristic viscosity of the polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Шухин, А. Бенц, И. Петропуос, Хим. и технол. полимеров, 19 13 (1962).
2. Д. Ф. Кутенов, М. Ф. Вайдисаа, Пласт. массы, № 12, 43 (1970); № 1, 14 (1973).
3. J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dogfrid, J. H. Claren ce A. Pierrepont, J. Am. chem. Soc., 73, 2986 (1951).
4. E. Filscher, Ber., 24, 433 (1901).
5. С. К. Banks, O. M. Gruhzit, E. W. Tillitsen, J. Controulls, J. Am. Chem. Soc., 66, 1773 (1944).
6. H. Batzer, Makromol. Ghem., 5, 5 (1950).
7. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомол. соед., 4, 1724 (1959).
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, ЖОХ, 22, 1976 (1952).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэферы, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 252.
10. Bellstein, Lieb. Ann., 116, 357 (1860).

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С ЭПИХЛОРИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Э. А. БАДОЯН и Р. К. ЛУЛУКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1974

Исследована сополимеризация акрилонитрила (АкН) с эпихлоргидрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном (ТГФ) под действием хлорного олова и хлорной сурьмы. Найдено, что сокатализаторы (хлористый ацетил, искусный ангидрид, вода) почти не влияют на состав сополимера при сополимеризации АкН с ЭХГ под действием хлорного олова при 0°. Найдено, что АкН при сополимеризации реагирует в основном за счет нитрильной группы. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 0 и 35° и определены константы ( $C_1$  и  $r_1$ ) сополимеризации уравнения состава сополимера, учитывающего реакции замещения концевых нитрильных единиц активного центра другим мономером.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Известно, что АкН под действием хлористого цинка сополимеризуется с ЭХГ [1], а метакрилонитрил—с ЭХГ и фенилглицидилэтиловым эфиром [2]. С целью получения более подробных данных о сополимеризации АкН нами исследована его сополимеризация с ЭХГ и ТГФ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы при 0 и 35°. Исследованы также некоторые свойства полученных сополимеров.

### Экспериментальная часть

Очистки и сушка ЭХГ проведены по [4], чистота проверена с помощью ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7а, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE-301 5%, газ-носитель (He) 60 м/сек). Очистка ТГФ описана в [3]. Для полной сушки он был перегнан над сплавом натрия с калием. Очистка АкН проведена по [1].  $SbCl_5$  и  $SnCl_4$  прокипячены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [1]. Сополимеры трижды переосаждены из ацетонового или бензольного раствора гексаном, высушены в вакуумном шкафу (5 мм) при 50°.

### Полученные результаты и их обсуждение

Исследованы зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации АкН с ЭХГ и ТГФ под действием хлорной

сурьмы и хлорного олова в массе при 0 и 35° (рис.) а также влияние сокатализаторов на состав сополимера при сополимеризации АкрН с ЭХГ в присутствии хлорного олова при 0° (табл. 1). Из данных табл. 1 следует, что в пределах ошибки опыта характер сокатализатора (уксусного ангидрида, хлористого ацетила, воды) почти не влияет на состав сополимера. Изучено также влияние концентрации катализатора ( $\text{SnCl}_4$ ) на скорость сополимеризации (табл. 2). Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации катализатора процент превращения увеличивается.

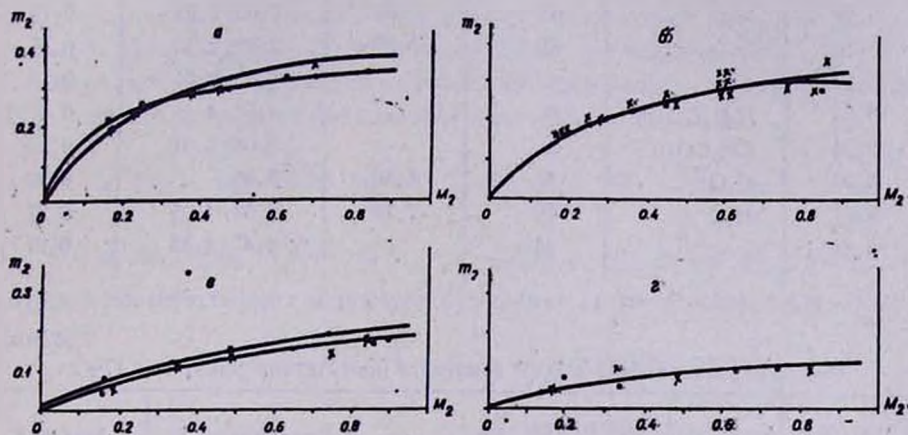


Рис. Зависимость состава сополимера ( $m_2$  — мольн. доля АкрН в сополимере) от состава смеси мономеров ( $M_2$  — мольн. доля АкрН в смеси мономеров) при сополимеризации АкрН с ЭХГ под действием хлорной сурьмы (а) и хлорного олова (б), а также с ТГФ под действием хлорной сурьмы (в) и хлорного олова (г) в массе при 0° (о) и 35° (х). Количество кт. 1 мл. % от кат. мономера, в случае ТГФ взято также 0,5 мл. % ЭХГ и качество сокатализатора.

Характеристические вязкости сополимеров ТГФ, определенные по [6], довольно высоки и не зависят от состава сополимера (табл. 3).

В ИК спектре\* сополимера ТГФ с АкрН имеются поглощения  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{N}$  связей при 1632—1645,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связи при 1115  $\text{cm}^{-1}$ . Поглощение  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи в области 2200—2300  $\text{cm}^{-1}$  полностью отсутствует. Сополимер ЭХГ с АкрН имеет поглощения  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  связей при 1610—1630,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  связи при 1100—1115  $\text{cm}^{-1}$ . Имеется также поглощение малой интенсивности в области 2230—2235  $\text{cm}^{-1}$ , которое можно было бы отнести к  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи, остающейся при частичной реакции нитрила за счет винильной группы. Однако ввиду того, что приблизительно такую же интенсивность поглощения при 1230—1235  $\text{cm}^{-1}$  имеют как полиэпихлоргидрин, так и сополимер ЭХГ с ацетонитрилом, можно считать, что оно не имеет отношения к  $\text{C}\equiv\text{N}$  связи. Определены двойные связи в сополимере АкрН с ТГФ бромированием в четыреххлористом углеводе [5], в ол-

\* Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14, пленка осаждена на поверхности таблетки бромистого калия.

Таблица 1

Сополимеризация АкН с ЭХГ в массе в присутствии 1 мол. %  $\text{SnCl}_4$   
и 0,5 мол. % сокатализатора при 0°

Мольная доля нитрила в исходной смеси	Сокатализатор	Продолжительность реакции, час	% превращения	Содержание N в сополимере, %	Мольная доля нитрила в сополимере
0,18	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	49	—	2,69; 2,65	0,17
0,17	$\text{CH}_3\text{COCl}$	49	—	3,42; 3,43	0,21
0,18	$\text{H}_2\text{O}$	47	7,60	2,02; 2,28	0,15
0,18	$\text{H}_2\text{O}$	69	5,90	2,69; 2,48	0,17
0,18	—	42,5	—	2,50; 2,61	0,17
0,59	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	96	—	4,53; 4,46	0,27
0,59	$\text{CH}_3\text{COCl}$	96	—	5,08; 5,31	0,30
0,59	$\text{H}_2\text{O}$	47	4,80	5,26	0,30
0,61	$\text{H}_2\text{O}$	68	7,18	4,58; 4,55	0,27
0,58	—	96	—	4,47; 4,83	0,27

Таблица 2

Сополимеризация АкН с ЭХГ в массе в присутствии  $\text{SnCl}_4$  при  $17 \pm 2^\circ$

Мольная доля АкН в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, час	% превращения	Содержание N в сополимере, %	Мольная доля АкН в сополимере
0,18	2	140	39,4	2,81; 2,37	0,17
0,19	3	141	47,7	1,93	0,13
0,21	3	211	74,5	—	—
0,19	5	0,30	34,4	2,2	0,14
0,58	2	141	30,5	3,13	0,19
0,58	3	140	40,7	3,73	0,22
0,59	5	140	—	4,58	0,27

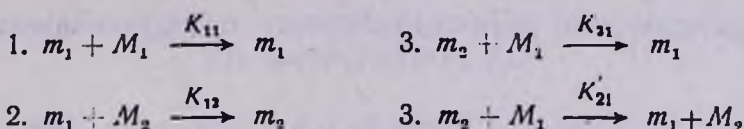
Таблица 3

Характеристические вязкости сополимеров акрилонитрила с ТГФ

Мольная доля акрилонитрила в исходной смеси	Катализатор, 1 мол. %	Температура реакции, °С	% превращения	Мольная доля нитрила в сополимере	$[\eta]$ в 1,2-дихлорэтане при 25°С, дл/г
0,34	$\text{SnCl}_4$	35	7,68	0,06	0,11
0,17	$\text{SbCl}_5$	35	12,20	0,08	0,38
0,19	$\text{SbCl}_5$	6	30,70	0,06	0,36

ном из образцов по количеству двойных связей % N составил 2,2 и 2,3, в другом образце—0,42 и 0,47, методом Дюма % N 2,3 и 0,75, соответственно.

Полученные данные совместно с данными ИКС подтверждают, что после сополимеризации акрилонитрила с ЭХГ и ТГФ двойные связи остаются неизменными. Как известно, при сополимеризации нитрилов с ЭХГ и ТГФ, кроме обычной реакции роста цепи, протекает замещение нитрильных концевых единиц активного центра молекулами ЭХГ и ТГФ [1]. При обычных температурах реакции роста цепи ТГФ обратимы. Полученные нами данные (рис.) показывают, что влияние обратимости реакции роста цепи на состав сополимера выражено очень слабо (нет сильной зависимости состава сополимера от температуры). Поэтому с некоторой приближенностью можно не учитывать обратимости цепи ТГФ и считать, что рост цепи протекает согласно схеме



которой соответствует следующее уравнение состава сополимера [2]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1)r_1S$$

$$\text{где } C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

С использованием экспериментальных данных при малых глубинах превращений графическим методом определены константы  $C_1$  и  $r_1$  (табл. 4).

Таблица 4

Константы сополимеризации АкН ( $M_2$ ) с ЭХГ и ТГФ под действием вием  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SbCl}_5$  в массе

Мономеры		Катализатор	Температура реакции, °C	Константы сополимеризации		Литература
$M_2$	$M_1$			$C_1$	$r_1$	
АкН	ЭХГ	$\text{SbCl}_5$	0	0,5	0,40	
		$\text{SbCl}_5$	35	1,0	0,15	
		$\text{SnCl}_4$	0	0,9	0,43	
	ТГФ	$\text{SnCl}_4$	35	1,4	0,26	
		$\text{SbCl}_4$	0 и 35	6,5	0,59	
		$\text{SbCl}_5$	0	3,0	0,55	
Пропионитрил	ЭХГ	$\text{SbCl}_5$	35	2,5	0,55	
		$\text{SnCl}_4$	0	2,1	0,29	[4]
		$\text{SnCl}_4$	35	1,9	0,23	[4]
		$\text{SbCl}_5$	35	1,4	0,04	[4]

Из приведенных данных следует, что во всех случаях АСН не присоединяется к собственному активному центру, и по отношению к активным центрам ЭХГ и ТГФ он активнее соответствующих мономеров. Реакция замещения имеет место во всех случаях, причем при сополимеризации с ТГФ она протекает интенсивнее, чем с ЭХГ. Сравнение результатов сополимеризации ЭХГ с АСН и его гидрированным аналогом (пропионитрилом) показывает, что эти два соединения мало отличаются своей активностью. Однако, согласно полученным данным, разности энергий активации реакции замещения нитрильной концевой единицы активного центра молекулами ЭХГ [4] и реакции присоединения ЭХГ к этому активному центру в случае АСН и пропионитрила имеют противоположные знаки (в первом случае положительный, во втором отрицательный), абсолютные же значения этих разностей малы.

### ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱԳՈՒԽԵՐԱՑՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՑՈՒՐԱՆԻ ԵՎ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մոնոմերների ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախումը ակրիլոնիտրիլը 0 և 35° անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ տետրահիդրոֆուրանի և էպիքլորհիդրինի հետ համապոլիմերացնելիս: Որոշված են համապոլիմերացման հաստատունները և գտնված է, որ ակրիլոնիտրիլը իր ակտիվությամբ քիչ է տարբերվում պրոպիլոնիտրիլից:

Համապոլիմերների իՎ սպեկտրներում կա կլանում 1632—1645 սմ մարզում, որը համապատասխանում է  $C=C$  և  $C=N$  կապերին. լրիվ բացակայում է  $C\equiv N$  կապին համապատասխանող կլանումը:

Ուսումնասիրված է նաև որոշ սոկատալիզատորների ազդեցությունն ակրիլոնիտրիլ-էպիքլորհիդրին համապոլիմերների բաղադրության վրա: Գտնված է, որ դրանք զրեթե չեն ազդում համապոլիմերների բաղադրության վրա:

### COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRIL WITH EPYCHLORHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. H. DURGARJAN, R. H. ARAKELIAN, E. A. BADOYAN and R. K. LULUKIAN

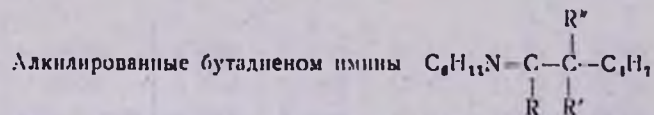
The cationic copolymerization of acrylonitril with the epychlorhydrin and tetrahydrofuran under the action of antimony pentachloride and tin tetrachlorid has been studied and the constants of the corresponding equations are determined.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомолекулярное соединение А9, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Л. Абагян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 401 (1972).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
4. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
5. Аналитическая химия полимеров, т. 1 ИЛ, М., 1963, стр. 9.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.



Таблица 1

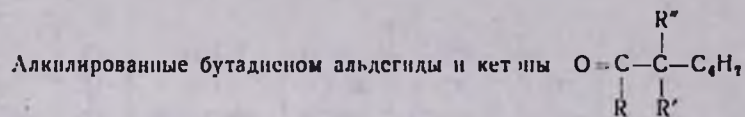


Соотношение имины/бу- тадиен	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/ мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	N	C	H	N
1:2*	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	76	117—118/1	0,8879	1,4812	82,5	12,10	6,04	82,60	11,74	5,66
1:1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85	104—106/5	0,8723	1,4671	80,75	12,20	7,33	81,10	12,07	6,76
1:1**	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	126/21	0,8513	1,4600	80,80	11,54	7,54	81,10	12,02	6,76
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	33	131—132/3	0,9082	1,4863	82,20	12,40	5,94	82,76	11,80	5,36
1:2	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	34	98/1	0,8820	1,4749	81,42	12,30	6,34	81,16	12,08	6,76
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	53	141/1,5	0,8872	1,4846	82,48	12,28	5,62	81,76	11,78	5,46

\* При соотношении 1:1 получается продукт с выходом 56%.

\*\* При соотношении 1:2 получается только дипродукт с выходом 75%.

Таблица 2



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C <sub>1.мм</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл., °C 2,4-ДНФГ	N, %	
							C	H	C	H		найдено	вычислено
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	67	91/11	0,8817	1,4506	78,82	10,62	79,51	10,84	111	16,20	16,19
H	CH <sub>3</sub>	ClH <sub>3</sub>	76	41—42/11	0,8723	1,4431	76,44	11,30	76,19	11,11	124	18,1	18,20
H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	61/21	0,8786	1,4516	75,40	11,00	76,19	11,11	133	18,22	18,30
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73	113—114/26	0,9368	1,4681	79,63	14,05	80,00	13,88	154	15,37	15,50
CH <sub>3</sub>	H	ClH <sub>3</sub>	63	86/70	0,8418	1,4334	75,80	11,23	76,10	11,11	—	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	70	128/33	0,8669	1,4549	80,20	11,38	80,00	11,11	—	—	—

Надо полагать [5], что основным является продукт 1,4—1,4-присоединения.

### Экспериментальная часть

*Алкилирование N-циклогексил-альд- и кетиминов бутадиеном.* Через смесь 0,1 моля N-альд- или кетимина, 30 мл бензола и 0,1 г натрия при перемешивании и нагревании до 80° в течение 3—4 час. пропускают 0,1—0,2 моля сухого бутадиена. Ход реакции контролируется при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—телий, скорость 32—33 мл/мин, твердая фаза—хроматон-Н, неподвижная фаза—10 % ПДЭГС, длина колонки 1000×3 мм, температура 150—250°).

После отгонки бензола перегонкой получают продукты реакции (табл. 1)..

*Гидролиз алкилированных иминов.* Смесь 0,1 моля имиона и 120 мл 10% серной кислоты оставляют на ночь, затем эфиром отделяют органический слой и сушат над хлористым кальцием. После удаления растворителя перегонкой получают алкилированные альдегиды и кетоны (табл. 2).

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Мисарян, Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
3. Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).
4. А. Ц. Казарян, Л. В. Асратян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 477 (1975).
5. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Л. А. Меграбян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 815 (1975).



2,4-Диметил-2-этил-3,6 (и 5,6) дигидропираны и 2-метил-2-этил-4-метилтетрагидропиран. Аналогично из 8,6 г (0,1 моля) металлилкарбинола и 7,2 г (0,1 моля) бутанона-2 получено 9,1 г (65%) смеси (три соединения в соотношении 19:14:67), перегнавшейся при 71—73/34 мм.  $n_D^{20}$  1,4528,  $d_4^{20}$  0,8827.

Все полученные смеси имели поглощения, характерные для двойных связей в областях 1640—1680 и 3060—3090  $\text{см}^{-1}$ , и приемлемый элементный анализ. Хроматограммы сняты на хроматографе ЛЖМ-8Д с катарометром. Колонки длиной 3 м с трицианэтоксипропаном (3 и 5%) на целите-545 и хроматоне и апиэзоном-Л (6%) на хроматоне. Температура 80—130°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

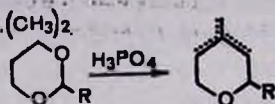
1. П. И. Казарян, А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. С. Аракелян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 27, 35 (1974).
2. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. М. Мкртчян, Арм. хим. ж., 28, 568 (1975).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.841+547.811

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ В ДИГИДРОПИРАНЫ

В продолжение исследований по изысканию методов синтеза производных пирана нами найдено, что 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксаны в присутствии каталитических количеств фосфорной кислоты рециклизуются в дигидропираны, идентичные образцам, получаемым из металлкарбинола и соответствующих альдегидов [1].



Найденным методом рециклизованы 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-изобутил-4,4-диметилдиоксаны. Выход гидрированных пиранов составляет 25—35%.

*Рециклизация 2-пропил-4-диметил-1,3-диоксана.* 7,9 г (0,05 моля) 2-пропил-4,4-диметил-1,3-диоксана нагревают при перемешивании с 2 мл фосфорной кислоты в среде 1,4-диоксана. Разгонкой выделяют 2,5 г (35%) смеси 2-пропил-4-метил-3,6 (и 5,6) дигидропиранов и 2-пропил-4-метилтетрагидропирана (в соотношении 12:80:8 по ГЖХ), перегнавшейся при 60—61°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4490,  $d_4^{20}$  0,8850 [1].

Аналогично из 2-изопропил- и 2-изобутил-4,4-диметил-1,3-диоксана получено 1,8 г (25%) смеси 2-изопропил-4-метил-3,6 (и 5,6) дигидропиранов и 2-изопропил-4-метилтетрагидропирана (в соотношении 18:77:5), перегнавшейся при 54—55°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4490,  $d_4^{20}$  0,8464 и 2,6 г (33%) смеси 2-изобутил-4-метил-3,6 (и 5,6) дигидропиранов и 2-изобутил-4-метилтетрагидропирана (в соотношении 4:93:3), перегнавшейся при 66—68°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4482,  $d_4^{20}$  0,8909.

Все полученные смеси имели приемлемый элементный анализ. Хроматограммы сняты на хроматографе ЛХМ-8Д с катарометром. Колонка длиной 3 м с трицианэтоксипропаном (3 и 5%) на целите-545 и хроматоне и апиезоном-L (6%) на хроматоне. Температура 80—130°, скорость газа-носителя (гелий) 20—40 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29 276 (1976).

А. А. ГЕВОРКЯН,  
Г. Г. ТОКМАДЖЯН,  
С. М. КОСЯН,  
А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1975

**Ըճզիտմուր և ֆիզիկական բիմիա**

Հովհաննիսյան Է. Ա., Սաչյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գրուպիոնալգեհիզի բերքիկ օբսիդացման կիներտիկա: II. . . . .	209
Կոմենյայենկա Լ. Ի. — Ուրետանային ՈՒԿ-1 կաուչուկի ուռչեցման կիներտիկան	214

**Անօրգանական և ամալիտիկ բիմիա**

Մանուրադյան Հ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Զավուկյան Ս. Գ. — Կազմիումի օքսիդի ազդեցութունը հիմնա-սիլիկատային ապակեների ֆիզիկա-քիմիական հատկութունների վրա . . . . .	218
Զրյան Գ. Ս., Վարդանյանց Ս. Ա., Աճեմյան Օ. Հ., Անդրեսայան Գ. Ռ., Բարայան Հ. Գ. — Քիմիաբանական թթու լուծույթներում օդոնի ազդեցությամբ ոսկու կազմման հնարավորության պարզաբանումը . . . . .	225
Զրյան Գ. Ս., Հակոբյան Ս. Զ., Բարայան Հ. Գ. — Մոլիբդենի դիսուլֆիդի ա- և ի-մոդիֆիկացիաներից և մոլիբդենային խտույթից մոլիբդենի ջրային լուծույթ կազմման հնարավորության ուսումնասիրությունը օդոնի ազդեցությամբ . . . . .	230
Սարգսյան Ա. Ա., Քառայան Վ. Մ. — Քիմիաբանական և Mn(VII)-ի սեպիտայի ուսումնասիրությունը . . . . .	236

**Օրգանական բիմիա**

Մուրյան Ն. Մ., Բազրատուցի Ժ. Ա., Մաքսույան Ռ. Հ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զագեցած միացութունների սեպիտաներ: XXXIV. Դիալկոբսի- և դիքլոր-կարբոնների սեպիտան ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների հետ . . . . .	241
Ստեփանյան Ա. Ն., Բաղանյան Շ. Հ. — Զագեցած միացութունների սեպիտաներ: XXXV. Տրիքլորբումմեթանի և տրիքլորբացախաթթվի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը մի շարք ֆունկցիոնալ տեղակալված գիներների հետ . . . . .	245
Յրդյան Մ. Բ., Գրիգորյան Վ. Ս., Ավետիսյան Ռ. Ա., Էյդուս Յա. Տ. — Էսթերների սինթեզի ցիկլոլիֆիկացիաներից, ալկիլֆորմիատների օդնությունը ծծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում . . . . .	250
Գալստյան Լ. Ս., Գալստյան Հ. Լ. — Ինզոլի ածանցյալներ: XLIX. Ծ-R-Ց-Բենզիլ- և Ծ-R-Ց, Ծ-գիերիլ-1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրոպերիլոն(4,5-Ն)ինզոլներ . . . . .	253
Գոզոսյան Գ. Մ., Զապիշցի Վ. Ն. — 2-Մեթոքսի-4,6-գիլիցիլ-5-տրիպտիլի, նրա քլորանիդները և գեիթիլէսթերի էթիլէնգիլիցիլի հետ պոլիգոնոմերացման ուսումնասիրումը . . . . .	259
Դուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Բաղդյան Է. Ա., Լուսիկյան Ռ. Կ. — Ակրիլոնիտրիլի համապոլիմերացումը տեղադրված ֆունկցիոնալ և էպիֆորմիլներին հետ . . . . .	266

**Կարճ նազորգումներ**

Սանսիյան Կ. Զ., Ղազարյան Հ. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — N-Ալկիլալդ- և կետ-իմինների ալկիլումը բուսադիներով . . . . .	272
Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — Գերանի ածանցյալների սինթեզը մետալիլ-կարբիլումը ալկիլգոններով և կետոններով ցիկլոալկիլման միջոցով . . . . .	276

**Նամակներ խմբազուրյանը**

Գևորգյան Ա. Ա., Քարմաշյան Գ. Գ., Կոսյան Ս. Մ., Առաքելյան Ա. Ս. — 1,3-Դի-օքսանների վերացիկացումը դիէթերոպիրանների . . . . .	278
--	-----

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Бегинский Э. А., Сичин Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика термического окисления пропилового альдегида. II . . . . .	209
<i>Кожмяченко Л. И.</i> — Кинетика набухания уретанового каучука УК-1 . . . . .	214

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Шахмурадян Г. Т., Костянян К. А., Дживуцян С. Г.</i> — Влияние окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол . . . . .	218
<i>Чтян Г. С., Вартамянц С. А., Аджемян О. А., Антреисян Д. Р., Бабаян Г. Г.</i> — О возможности перевода золога в кислый раствор тиокарбамида под действием озона. II . . . . .	225
<i>Чтян Г. С., Аюкян С. З., Библяян Г. Г.</i> — О возможности извлечения молибдена в водный раствор под воздействием озона из дисульфидов $\alpha$ - и $\beta$ -модификации и молибденового концентрата . . . . .	230
<i>Саркисян А. А., Тараян В. М.</i> — Исследование реакции тиопиридона с перманганат-ионом. V. . . . .	236

## Органическая химия

<i>Морин И. М., Багратуни Ж. Л., Матевосян Р. О., Бабаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXXIV. Реакция диалкокси- и дихлоркарбенов с функционально-замещенными алкенами . . . . .	241
<i>Степанян А. Н., Бабаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XXXV. Изучение взаимодействия трихлорбромметана и эфиров трихлоруксусной кислоты с некоторыми функционально-замещенными диенами . . . . .	245
<i>Орян М. Б., Григорян В. С., Аветисян Р. А., Эйдус Я. Т.</i> — Реакции гидрокарбалкоксилирования. Синтез сложных эфиров из циклоолефинов при помощи алкилформатов в условиях сернокислотного катализа . . . . .	250
<i>Галстян Л. С., Папаян Г. Л.</i> — Производные индола. XLIX. 5-R-6-Бензил- и 5-R-3,6-добензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино(4,5-b)индолы . . . . .	255
<i>Погосян Г. М., Заплишный В. Н.</i> — Изучение поликонденсации 2-метокси-4,6-дигллицил-3-триазина, его хлорангидрида и диэтилового эфира с этиленгликолем . . . . .	259
<i>Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Бадоян Э. А., Лулукиян Р. К.</i> — Сополимеризация акрилнитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном . . . . .	266

## Краткие сообщения

<i>Саякян К. Дж., Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N-алкилальд- и кетиминов бугадиеном . . . . .	272
<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С.</i> — Синтез производных пирана циклоалкилированием металлалкарбинола альдегидами и кетонами . . . . .	276

## Письма в редакцию

<i>Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Косян С. М., Аракелян А. С.</i> — Рециклизация 1,3-диоксанов в дигидропираны . . . . .	278
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Hochantsyan E. A., Sacyan G. A., Nalbandian A. B.* — The Kinetics of Propionaldehyde Oxidation. II. . . . . 209  
*Kozhemyachenko L. I.* — Kinetics of Swelling of Urethane Rubber. . . . . 214

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Shahmuradian H. T., Kostanian K. A., Javuktstan S. G.* — The Influence of Cadmium Oxide on Physico-Chemical Properties of the Alkali-Silicate Glasses . . . . . 218  
*Chilian G. S., Vartanants S. A., Ajemian O. H., Andriassian D. R., Babayan H. G.* — On the Possibility of Extraction of Gold by Acidic Solutions of Thiocarbamide Under the Action of Ozone . . . . . 225  
*Chilian G. S., Hakopian S. Z., Babayan H. G.* — The Possibility of Extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Modifications of Molybdenum Disulphide and Concentration of Molybdenum Under the Influence of Ozone . . . . . 230  
*Sarkissian A. A., Tarayan V. M.* — Studies of the Reaction Thiopiperidone with Magnesium Ion . . . . . 236

## Organic Chemistry

- Morlian N. M., Bagratuni Zh. L., Matevosian R. H., Badantun Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXIV. The Reaction of the Dialkoxy- and Dichlorocarbenes with Functionally Substituted Alkenes 241  
*Stepanian A. N., Badantun Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXV. The Interaction of Trichlorobromomethane and Alkyl Trichloroacetates with Some Conjugated and Cumulated Diens . . . . . 245  
*Ordian M. B., Grigorian V. S., Avetissian R. A., Eydus Ya. T.* — Reactions of Hydrocarbalcoxylation. Synthesis of Ester from Cycloolefines by Means of Alkylformates Catalysed by Sulfuric Acid . . . . . 250  
*Galstian L. S., Papayan H. L.* — Indole Derivatives. 5-R-6-Benzyl- and 5-R-3,6-Dibenzyl-1,2,3,4,5,6-hexahydroazepino[4,5-b]indoles. . . . . 255  
*Poghossian G. M., Zaplitskii V. N.* — The Synthesis of 2-Methoxy-4,6-diglycyl-*s*-triazine, Its Chloranhydride and Diethyl Ester and Their Polycondensations with Ethylenglycole . . . . . 259  
*Durgarian A. H., Arakellian R. H., Badoyan E. A., Lulukian R. K.* — Copolymerization of Acrylonitril with Epichlorhydrin and Tetrahydrofuran 266

## Short Communications

- Sahakian K. J., Kazartun H. C., Martirosian G. T.* — The Alkylation of N-Alkyl Ald- and Ketimines with Butadiene . . . . . 272  
*Gevorkian A. A., Arakellian A. S.* — Synthesis of Pyran Derivatives by Cycloalkylation of Metallyl Carbinol with Aldehydes and Ketones . . . . . 276

## Letters to the Editor

- Gevorkian A. A., Tokmajian G. G., Kostan S. M., Arakellian A. S.* — Recyclization of 1,3-Dioxanes to Dihydropyrans . . . . . 278