

**ZINĀTNISKIE RAKSTI
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ**

**ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, V
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, V**

PSRS AUGSTĀKĀS IZGLĪTĪBAS MINISTRIJA
LATVIJAS VALSTS UNIVERSITĀTE
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ZINĀTNISKIE RAKSTI УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

XV SĒJUMS — TOM XV

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE, V
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ, V

PROFESORA ĶĪM. ZIN. Dr. A. IEVIŅA,
LPSR ZA ISTENĀS LOCEKLES PROFESORES ĶĪM. ZIN. Dr. L. LIEPIŅAS
UN PROFESORA ĶĪM. ZIN. Dr. G. VĀNAGA REDAKCIJA
ПОД РЕДАКЦИЕЙ ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК
А. Ф. ИЕВИНЬШ, ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ЧЛЕНА АН ЛССР
ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК Л. К. ЛЕПИНЬ
И ПРОФЕССОРА ДОКТОРА ХИМ. НАУК Г. Я. ВАНАГ

RĪGĀ 1957 RĪGA



JT 15690. Papīra formāts 60×92 cm. 19 iespiedloksnes. Iespiesta Izdevniecību, poligrāfiskās rūpniecības un grāmatu tirdzniecības Galvenās pārvaldes tipogrāfijā Nr. 3 Rīgā, Leņina ielā Nr. 137/139. Pasūt. Nr. 1018. Metiens 700.

Bez maksas izdevums.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий выпуск Ученых записок, посвященный 40-й годовщине Октябрьской социалистической революции, по своему содержанию распадается на две части. В первой части представлены материалы совещания по таутомерии β -дикетоннов и их реакционной способности, состоявшегося в гор. Риге от 28 февраля по 2 марта с. г., а во второй части дан краткий обзор научно-исследовательских работ, проведенных на Химическом факультете Латвийского Государственного университета с 1944 года по 1957 г., а также несколько оригинальных работ преподавателей Химического факультета ЛГУ.

Советская власть широко раскрыла двери учебных и научных учреждений для всех слоев населения, обеспечив путь научного творчества всем, кто заслужил этого своим трудом и способностями. В результате этого на Химическом факультете ЛГУ вырос сильный научный коллектив, неустанно работающий над раскрытием тайн природы и над использованием этих открытий на благо нашего народного хозяйства и культуры.

14 V 1957 г.

С О В Е Щ А Н И Е

по таутомерии β -дикетонов и их реакционной способности

В Риге с 28 февраля по 2 марта 1957 г. состоялось совещание по таутомерии β -дикетонов и их реакционной способности, организованное химическим факультетом Латвийского Государственного университета, Институтом химии АН Латв. ССР и Латвийским республиканским отделением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. В работе совещания, на котором был заслушан и обсужден 21 доклад, приняло участие более 200 представителей научных учреждений, из них свыше 50 представителей из Москвы, Ленинграда, Казани, Киева, Иваново, Сталинабада, Черновиц, Вильнюса, Каунаса, а также Чехословакии, Польши и Германской демократической республики.

Открывая совещание председатель Оргкомитета проф. Г. Я. Ванаг указал на важное значение изучения вопросов таутомерии и на то, что в некоторых научных лабораториях г. Риги довольно много занимаются β -дикетонами. В ходе работ накопился ряд вопросов, которые было желательно обсудить в присутствии более широкого круга химиков, что и явилось причиной созыва настоящего совещания по таутомерии β -дикетонов и их реакционной способности. От имени Оргкомитета проф. Г. Я. Ванаг приветствовал участников совещания, особенно гостей, прибывших на совещание из-за пределов Латвийской ССР, пожелал, чтобы совещание прошло успешно и дни совещания, проведенные в старой Риге, оставили бы у участников совещания наилучшие воспоминания.

На утреннем заседании 28 февраля (председательствовал проф. Г. Ванаг) были заслушаны следующие доклады:

1) чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник (Москва): Таутомерное равновесие и кислотность β -дикарбонильных соединений;

2) канд. хим. наук С. Т. Иоффе (Москва): Таутомерное равновесие цис- и транс-энольных форм;

3) канд. хим. наук С. Е. Якушкина (Москва): Влияние высокого давления на таутомерное равновесие β -дикарбонильных соединений;

4) проф. А. Н. Пудовик (Казань): О некоторых реакциях ацетилацетона и его производных;

5) канд. хим. наук Н. П. Богоносцева (Казань): Об аналогичном поведении галоидопроизводных β -дисульфонов и β -дикетонов в некоторых реакциях.

Доклады вызвали оживленные прения, в которых принимали участие чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, проф. Н. В. Хромов, проф. Б. А. Порай-Кошиц, проф. Т. И. Темникова, проф. Р. Я. Левина, проф. Л. К. Лепинь, проф. Г. Я. Ванаг, чл.-корр. АН Латв. ССР С. А. Гиллер, доц. Э. Ю. Гудринице, канд. хим. наук Л. П. Залукаев, научн. сотр. И. И. Моисеев и др.

На вечернем заседании (председательствовал чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник) были заслушаны следующие доклады:

1) чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин (Москва): Новый метод изучения двойственной реакционной способности и таутомерии;

2) канд. хим. наук Л. С. Эфрос (Ленинград): Таутомерия и двойственная реакционная способность производных бензидазола;

3) канд. хим. наук Л. П. Залукаев (Рига); Механизм сольватического расщепления углерод-углеродной связи в β -нитродикетонах;

4) канд. хим. наук О. Ф. Гинзбург (Ленинград): О взаимодействии арилкарбинолов с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы.

В прениях по докладам выступали: проф. Б. А. Порай-Кошиц, проф. Н. В. Хромов, чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник, чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, проф. С. Н. Данилов, проф. В. В. Перекалин, проф. Т. И. Темникова, проф. Г. Ванаг, член-корр. АН Латв. ССР С. А. Гиллер, канд. хим. наук Л. С. Эфрос, канд. хим. наук Э. Ю. Гудринице, канд. хим. наук Швачкин и др.

На утреннем заседании 1 марта (председательствовал проф. Т. И. Темникова) были заслушаны следующие доклады:

1) проф. Б. А. Порай-Кошиц (Ленинград), О продуктах конденсации фенилметилпиразолона с альдегидами;

2) проф. Г. Я. Ванаг (Рига), Работы рижских химиков в области β -дикетонов;

3) доц. Э. Ю. Гудринице (Рига), Сульфирование β -дикетонов диоксансульфотриоксидом;

4) канд. хим. наук В. Н. Зелмен (Рига), Продукты бекмановской перегруппировки оксима 2-нитроиндандиона — 1,3.

В прениях по докладам выступали: чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник, проф. Р. Я. Левина, проф. В. В. Перекалин, проф. А. Н. Пудовик, проф. Н. В. Хромов, проф. Б. А. Порай-Кошиц, проф. Ю. К. Юрьев, проф. Т. И. Темникова, доц. А. И. Ромадан, канд. хим. наук О. Ф. Гинзбург, канд. хим. наук Л. С. Эфрос, канд. хим. наук Л. П. Залукаев, доц. З. Экштейн (Польша), канд. хим. наук Швачкин и др.

На вечернем заседании 1 марта (председательствовал чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин) были заслушаны следующие доклады:

- 1) Доц. И. К. Коробицына (Москва), Фуранидоны-3 в синтезе α - и β -дикетонов ряда фуранидина;
- 2) канд. хим. наук Л. С. Гейта (Рига), Соединения с двумя геминальными индандионовыми группами в молекуле;
- 3) канд. хим. наук Э. В. Ваняг (Рига), Нитрование фталонов и расщепление продуктов нитрования основаниями;
- 4) ассист. Э. Я. Дрейманис (Рига), Производные перинафтиндандиона.

В прениях выступали: чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник, чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, проф. Т. И. Темникова, проф. А. Н. Пудовик, проф. Б. А. Порай-Кошиц, доц. А. А. Спрысков, доц. З. Экштейн (Польша), канд. хим. наук Л. П. Залукаев, канд. хим. наук Л. С. Эфрос и др.

На утреннем заседании 2 марта (председательствовал доц. Э. Ю. Гудринице) были заслушаны следующие доклады:

- 1) проф. Т. И. Темникова (Ленинград), К вопросу о возможности таутомерных превращений α -кетоспиртов с образованием эндиольной и лактольной форм;
- 2) ст. лаборант О. Я. Нейланд (Рига), Иодониевые производные димедона;
- 3) ст. лаборант А. К. Арен (Рига), Аминопроизводные 2-замещенных индандионов-1,3;
- 4) зав. лабор. В. П. Ошкая (Рига), 4-Нитроиндандион-1,3.

В прениях выступали: чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник, чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, проф. Р. Я. Левина, проф. С. Н. Данилов, проф. Б. А. Порай-Кошиц, проф. Ю. К. Юрьев, проф. В. В. Перекалин, канд. хим. наук Л. С. Эфрос, сотр. М. О. Колосова, сотр. Н. А. Уединова и др.

По окончании прений была избрана комиссия для составления проекта резолюции: чл.-корр. АН СССР М. И. Кабачник, чл.-корр. АН СССР М. М. Шемякин, проф. Б. А. Порай-Кошиц, проф. Ю. К. Юрьев, проф. А. Н. Пудовик, проф. Г. Я. Ваняг, доц. Э. Ю. Гудринице.

Резолюция совещания

Совещание по таутомерии β -дикетонов и их реакционной способности, проведенное в Риге с 28. II. по 2. III. 1957 г. показало, что исследования в этой области успешно развиваются и дают теоретически и практически важные результаты.

На совещании заслушан 21 доклад ученых Москвы, Ленинграда, Казани и Риги. В работе совещания приняли участие свыше 200 химиков из различных городов Советского Союза, а также представители из Чехословакии, Польши и Демократической Германской Республики. Совещание прошло при большой активности участников.

Какие возможности открывает применение методов физико-химических исследований в органической химии, показывают работы ученых Москвы, Ленинграда, Казани и др. городов.

Для дальнейшего успешного развития работ в этой области в научно-исследовательских лабораториях г. Риги, совещание рекомендует шире применять физико-химические методы исследования, в связи с чем необходимо снабдить лаборатории соответствующим оборудованием.

Совещание отмечает высокий теоретический уровень работ, ведущихся на Химфаке Латвийского Государственного университета в лабораториях органической химии у профессора Г. Я. Ванана и Институте химии АН Латвийской ССР. Совещание отмечает широкую возможность применения ряда полученных ими физиологически активных препаратов в народном хозяйстве и прежде всего в медицине и сельском хозяйстве.

Плодотворность научного направления Рижской школы химиков-органиков была продемонстрирована во многих докладах. Это направление Совещание считает необходимым всемерно расширять.

В связи с этим следует создать при Химическом факультете ЛГУ специализированные научно-исследовательские лаборатории для исследования в области химии β -дикетонов по проблеме химического строения и реакционной способности.

Необходимо со стороны МВО единовременное выделение специальных ассигнований на организацию лабораторий, приобретение оборудования, материалов и реактивов, а также выделение соответствующих штатных единиц научных сотрудников и научно-технического персонала.

Весьма целесообразным является создание аспирантуры при Химическом факультете ЛГУ, а также расширение контингента приема студентов на Химфаке.

Совещание считает также необходимым развитие научного направления, возглавляемого проф. Ванагом, и в Академии наук Латвийской ССР в Институте органического синтеза.

Совещание считает целесообразным издание материалов настоящей конференции.

От имени гостей проф. Б. А. Порай-Кошиц выразил искреннюю благодарность химическому факультету за теплый прием и предоставленную возможность личного контакта с рижскими химиками.

Председатель оргкомитета проф. Г. Я. Ванаг поблагодарил участников совещания и особенно гостей, приехавших на совещание из-за пределов Латвийской ССР и даже из братских демократических республик, за живой отклик и активное участие в совещании, которое прошло с большим подъёмом. Совещание помогло выяснить ряд актуальных вопросов, отметить недочеты в работе и наметить вехи дальнейших исследований.

В согласии с резолюцией совещания в этом томе Ученых записок Латвийского Госуниверситета напечатана большая часть докладов, прочитанных на совещании. Проф. Т. И. Темникова свой доклад не представила; доклад канд. хим. наук Л. П. Залукаева печатается в Извест. АН Латв. ССР, а материалы по докладу проф. Б. А. Порай-Кошица опубликованы в серии сообщений: 1) «Избранные труды А. Е. Порай-Кошица», Изд. АН СССР, 1949, Москва-Ленинград, стр. 218; 2) ЖОХ 25, 1601 (1955); 3) ЖОХ 26 (1956).

М. И. Кабачник

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТАУТОМЕРИИ

Проблема таутомерии может изучаться с различных сторон. Из них две нам представляются особенно важными. Первая — это вопрос о закономерностях таутомерного равновесия. Здесь подлежат изучению факторы, определяющие положение таутомерного равновесия и скорость его установления. Они могут быть как внутренними, связанными со строением молекул таутомерных веществ, так и внешними — среда, температура и др.

Другой, не менее важной стороной проблемы таутомерии является вопрос о реакционной способности таутомерных веществ. Это — весьма обширная область, количественное изучение которой едва только начато. В настоящем докладе она будет затронута лишь попутно.

Закономерности таутомерного равновесия, естественно, тесно связаны с природой, механизмом и условиями реакций обратимого превращения изомеров. Наиболее распространена и изучена прототропная таутомерия в растворах, т. е. такая, когда взаимное превращение изомеров осуществляется при перемещении водорода (протона), причем процесс протекает в жидкой фазе. Сюда относятся такие важнейшие виды таутомерии как кетознольная (ацетоуксусный эфир и его аналоги), лактим-лактамина (например, оксипиридина), амидинная (таутомерия аминопиридина, открытая Чичибабиным), таутомерия диалкилфосфитов, открытая и изученная Арбузовым и др.

За долгие годы исследований этих видов таутомерии в органической химии накоплен огромный экспериментальный материал. Наряду с преобладающими сведениями качественного характера были получены многочисленные количественные данные и выведены важные закономерности.

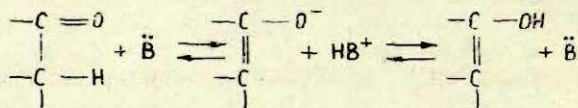
Однако, до сих пор многие важнейшие вопросы таутомерии являются предметом научных споров. Сюда относится, например, вопрос о факторах, определяющих энолизацию и, в част-

ности, вопрос о соотношении кислотности и энוליзируемости. Старое «Правило Кляйзена», согласно которому энелизация растет с повышением кислотных свойств, оказалось неверным. Однако, взамен его ничего не было предложено. Много спорного в трактовке стереохимических отношений при энелизации и многое другое.

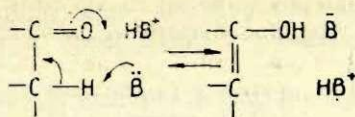
В основе современных представлений о прототропной таутомерии в растворах лежит ионная теория таутомерии, впервые выдвинутая еще в 1898 г. Вислиценусом. Позже английские химики — Лэпуортс, Лоури, Ингольд, Беккер и др.,¹ а также Арндт и Айстерт² в Германии разработали качественный аспект этой теории. Центральным звеном здесь явилось весьма плодотворное представление об «общем ионе», образующемся в результате ионной диссоциации таутомерных форм и способном рекомбинировать с ионами противоположного знака в двух местах своей молекулы.

Задавшись целью придать ионной теории таутомерии количественный характер, мы провели опыт последовательного применения к прототропному таутомерному равновесию современной теории протолитического кислотно-основного равновесия, развитой в 30-е гг. Бренстедом³ и недавно усовершенствованной Измайловым⁴. В основу этих наших работ положена та простая мысль, что, если таутомерное превращение является ионным и заключается в переносе протона от одного места молекулы к другому при помощи молекул-переносчиков протона, то, вне зависимости от кинетического механизма этого переноса, условия таутомерного равновесия должны складываться из условий равновесия таутомерных форм, как кислот или как оснований, с соответствующими ионами.⁵

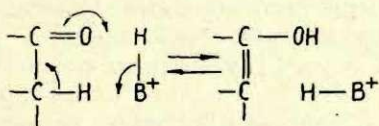
Так, кетонно-энольное превращение, судя по всем данным, может протекать по одному из трех возможных механизмов. Либо оно носит ионизационный характер: кетонная и энольная формы при ионизации в растворе или расплаве образуют общие ионы (во всех, по видимому, случаях — энольного строения), и взаимное превращение форм осуществляется через эти общие ионы, соответственно схеме:



Либо таутомерное превращение протекает в один элементарный акт при одновременной атаке и донора и акцептора протона:

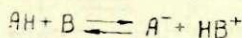


Вариантом этой схемы является третий — циклический — механизм, в котором роль донора и акцептора протона играет одна и та же молекула:

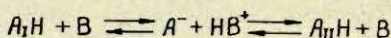


В проводящих средах превращение протекает, несомненно, по первому механизму, как это было хорошо доказано в работах Педерсена⁶. Однако, вопрос о механизме превращения в непроводящих средах остается в настоящее время открытым. Свен⁷ и Шилов⁸, например, считают вообще более вероятным тримолекулярный механизм, Сыркин — циклический. Возможно, что кетоэнольное превращение может протекать по всем механизмам, иногда даже параллельно. Этот вопрос мы сейчас решить не можем. Однако, поскольку таутомерные формы, являются кислотами, то, независимо от механизма таутомерного превращения всегда имеет место ионизация форм с образованием общих ионов. Даже, если концентрация общих ионов в той или иной среде столь мала, что не может обеспечить наблюдаемую скорость взаимного превращения форм, тем не менее условия термодинамического равновесия форм с ионами и между собой всегда согласованы, и, зная условия ионизационного равновесия, можно вывести условия таутомерного равновесия, и наоборот. Если это так, то таутомерное прототропное равновесие является сложным частным случаем кислотно-основных равновесий и, как таковое, оно должно подчиняться всем закономерностям известным для обычных кислот и оснований.

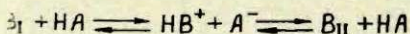
Если обычное кислотно-основное равновесие может быть изображено, по Бренстеду, как двойная буферная система:



то таутомерное равновесие веществ кислого характера необходимо представить тройной буферной схемой:



а для веществ основного характера схемой:

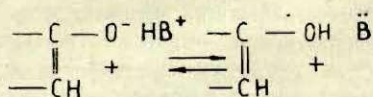


Приведенные кислотно-основные равновесия отличаются от обычных некоторыми особенностями. Обычно каждой кислоте соответствует сопряженный с ней анион, а каждому основанию — катион. В случае таутомерных равновесий одному аниону отвечают две кислоты, а одному катиону — два основания.

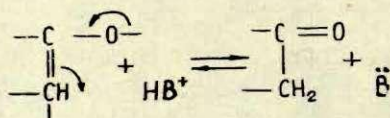
Далее, обычно, анионы и катионы характеризуются одной определенной константой основности (для аниона) или кислотности (для катиона). В случае таутомерных отношений анион, общий двум таутомерным кислотам, характеризуется двумя константами основности — в зависимости от того, в сторону которой из форм протекает рекомбинация ионов. Соответственно, общий катион таутомерных оснований обладает двумя константами кислотности.

Наконец, общие ионы (катионы или анионы) таутомерных веществ обладают типичной двойственной реакционной способностью. В самом деле, энولات-анион или катион аминопиридиния являются *о*л или *о*л сопряженными системами. Как таковые, они могут вступать в реакцию рекомбинации по концам сопряженной системы — по типу 1—4, или же по типу 1—2. В первом случае рекомбинация протекает с перенесением реакционного центра, во втором — без перенесения.

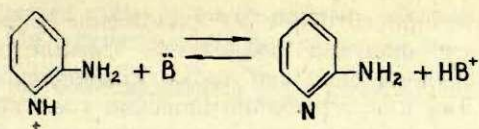
Так, энولات-анион, присоединяя протон без перенесения реакционного центра, образует энол:



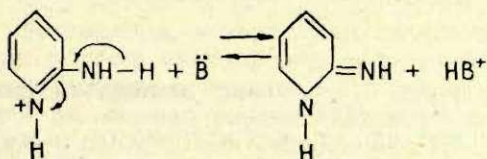
С перенесением реакционного центра образуется кетон:



Катион аминопиридиния, отдавая протон без перенесения реакционного центра, превращается в аминопиридин:



Перенесение реакционного центра приводит к пиридониму:



Однако, если в этом смысле таутомерные равновесия являются особыми, то все же они не могут не подчиняться известным закономерностям кислотно-основных равновесий, изученных на примере обычных кислот и оснований.

Для подобного рода сложных кислотно-основных систем можно показать⁵, что константа таутомерного равновесия определяется отношением констант ионизации форм в данной среде, а последнее — произведением двух факторов: отношения термодинамических констант кислотности и отношения коэффициентов активности недиссоциированных форм в среде S.

$$K_{TS} = \frac{[ЭН]}{[КН]} = \frac{K_{KS}}{K_{ЭS}} = \frac{K_k}{K_э} \cdot \frac{f_{KS}}{f_{ЭS}} \quad (1)$$

Если активности отнесены к единому для всех растворителей стандартному состоянию, то термодинамические константы кислотности не зависят от природы растворителя. Соответственно не зависит от природы растворителя и их отношение $K_k/K_э$, которое можно поэтому назвать «термодинамической константой таутомерного равновесия».

$$\frac{K_k}{K_э} = K_t$$

$$K_{TS} = K_t \cdot \frac{f_{KS}}{f_{ЭS}} \quad (2)$$

Термодинамическая константа таутомерного равновесия K_t или фактор $\frac{K_k}{K_a}$ характеризует в конечном счете влияние строения таутомерных форм на положение равновесия. Под влиянием этого фактора равновесие смещается в сторону формы, обладающей меньшей термодинамической константой кислотности. Так как термодинамические константы кислотности органических веществ могут варьировать в весьма широких пределах (не меньше, чем в пределах 15—20 порядков), то и фактор $\frac{K_k}{K_a}$ также может варьировать в столь же широких пределах.

Величина дроби $\frac{f_{KS}}{f_{AS}}$ может изменяться сравнительно в более узких пределах. Так как активности молекул в разбавленных растворах отличаются от 1, самое большее, на малое число порядков, то фактор $\frac{f_{KS}}{f_{AS}}$ не может изменяться в столь широких пределах, как K_t . Отсюда следуют важные выводы.

Если отношение термодинамических констант кислотности, т. е. K_t (термодинамическая константа равновесия) имеет очень большое или очень малое значение, т. е. $\frac{K_k}{K_a} \gg 1$ или

$\frac{K_k}{K_a} \ll 1$, то положение равновесия полностью определяется этим отношением, а фактор $\frac{f_{KS}}{f_{AS}}$ мало что может изменить. Дей-

ствительно, существует много примеров таутомерных веществ, для которых равновесия всегда сильно смещено в одну сторону, независимо от природы растворителя. Таков ацетон ($K_{T, H_2O} = 2,5 \cdot 10^{-6}$), нитрометан ($K_{T, H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-7}$) и т. д.

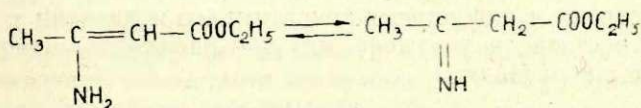
Иное положение имеет место, когда формы мало отличаются по термодинамическим константам кислотности. Когда отношение $\frac{K_k}{K_a}$ близко к 1 (отличается от единицы на один-два-три порядка), то фактор $\frac{f_{KS}}{f_{AS}}$, естественно, оказывает самое существенное влияние на положение равновесия, которое будет сильно изменяться при переходе от одного растворителя к другому.

Отклонение разбавленных растворов нейтральных молекул от идеальных растворов зависит, в основном, от сольватации, причем коэффициент активности растворенного вещества тем относительно ниже, чем сильнее взаимодействие форм с растворителем. Из приведенной формулы видно, что фактор $\frac{f_{кс}}{f_{эс}}$ смещает равновесие всегда в сторону лучше сольватированной формы.

В конечном счете действие обоих факторов приводит к тому, что равновесие всегда оказывается смещенным в сторону более слабой в данной среде кислоты.

Если все рассуждения, которые были только что приведены для таутомерии веществ кислого характера, применить к таутомерии веществ основного характера, то легко придти к выводу, что здесь положение равновесия всегда окажется смещенным в сторону более слабого основания. Во всех случаях положение равновесия оказывается смещенным в сторону менее ионизируемой формы.

В свете сказанного становятся понятными многие факты, ранее казавшиеся непонятными. Так, Гюккель⁹ в известной книге не находит объяснения тому факту, что таутомерное равновесие аминокротонового эфира:

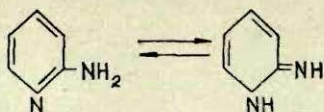


всегда смещено в сторону амноформы, в то время как положение равновесия ацетоуксусного эфира смещено в сторону кетонной формы и сильно зависит от природы растворителя.

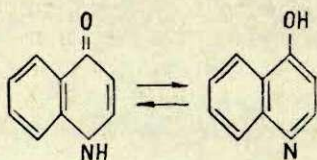
Константы кислотности кетонной и энольной форм ацетоуксусного эфира сравнительно близки (в гексане константы протолиза равны); отсюда константа равновесия близка к 1, и равновесие сильно зависит от среды. Иминоацетоуксусный эфир, напротив, является несравненно более сильным основанием, чем аминокротоновый эфир и равновесие, естественно, смещено в сторону последнего во всех средах.

Точно также равновесие аминопиридина сильно смещено в сторону аминформы¹⁰, поскольку амины пиридинового

ряда — основания с константами основности порядка 10^{-7} — 10^{-9} , а пиридонимины —



— гораздо более сильные основания ($K_b = 10^{-2}$ — 10^{-4}). Константа равновесия должна иметь порядок 10^{-5} — 10^{-4} . При этом положение равновесия должно мало зависеть от растворителя. То же относится к кинурину:



у которого константы ионизации форм отличаются на 4—5 порядков.¹¹

Применение приведенного выше основного соотношения привело к пониманию ряда других важных вопросов таутомерии. Так, определяя независимым путем константу равновесия кетоэннола и кажущуюся константу его ионизации в равновесном растворе и учитывая, что при равновесии кажущаяся константа ионизации:

$$K_{as} = \frac{[A^-][HS^+]}{[KH] + [ЭН]} \quad (3)$$

определяется суммой концентраций недиссоциированных кетонной и энольной форм, — можно вычислить по формулам, показанным ниже, константы ионизации кетонных и энольных форм порознь.

$$K_{эс} = \frac{K_{as}(K_{Ts} + 1)}{K_{Ts}}$$

$$K_{кс} = K_{as}(K_{Ts} + 1) \quad (4)$$

Такие измерения и вычисления были нами проведены на большом числе примеров. Из них в таблице 1 приведены данные для ряда кетоэннолов в воде и диоксане.¹²

Таблица 1

Вещество	Растворитель	K_{TS}	K_{aS}	K_{KS}	$K_{эS}$
Ацетилацетон	вода	0,235	$1,21 \cdot 10^{-9}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$6,36 \cdot 10^{-9}$
	диокс.	1,15	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$4,95 \cdot 10^{-11}$
Ацетоуксусный эфир	вода	0,005	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$1,91 \cdot 10^{-11}$	$3,82 \cdot 10^{-9}$
	диокс.	0,031	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$6,44 \cdot 10^{-13}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$
Бензоилацетон	вода	0,946	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$3,74 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-9}$
	диокс.	4,26	$2,47 \cdot 10^{-11}$	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$
Формилциклопентанон	вода	0,68	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$
	диокс.	3,09	$2,09 \cdot 10^{-8}$	$8,55 \cdot 10^{-8}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$
2-метилиндандион	вода	0,011	$7,08 \cdot 10^{-7}$	$7,16 \cdot 10^{-7}$	$6,51 \cdot 10^{-5}$
	диокс.	0,066	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Бензоилуксусный эфир (этиловый)	вода	0,010	$2,40 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$
	диокс.	0,063	$8,09 \cdot 10^{-13}$	$8,60 \cdot 10^{-13}$	$1,37 \cdot 10^{-11}$
Тетроновая кислота	вода	—	$1,74 \cdot 10^{-1}$	—	$1,74 \cdot 10^{-4}$
	диокс.	—	$2,10 \cdot 10^{-6}$	—	$2,10 \cdot 10^{-6}$
Аскорбиновая кислота	вода	—	$4,40 \cdot 10^{-5}$	—	$4,40 \cdot 10^{-5}$
	диокс.	—	$2,67 \cdot 10^{-7}$	—	$2,67 \cdot 10^{-7}$

Отсюда следовали интересные выводы.

Оказалось, что представление об энольных формах, как более сильных кислотах, чем кетонные формы, в общем виде неверно. Есть много примеров, когда кетонные формы в определенной среде являются более сильными кислотами (в этих случаях, естественно, равновесие смещено в сторону энольных форм). Эти примеры в таблице 1 подчеркнуты.

Далее, получил разрешение давно волновавший химиков вопрос о соотношении кислотности и энוליруемости. Равновесная кажущаяся константа ионизации кетоэнולה в среде S — K_{aS} может быть выражена через константы ионизации кетонной и энольной формы порознь

$$K_{aS} = \frac{K_{KS} K_{эS}}{K_{KS} + K_{эS}}$$

Если $K_{KS} \gg K_{эS}$, то в знаменателе можно пренебречь $K_{эS}$, и $K_{aS} \cong K_{KS}$.

Если $K_{KS} \ll K_{эS}$, то соответственно $K_{aS} \cong K_{эS}$.

Отсюда становится понятным соотношение кислотности и энוליруемости. Кислотность растворов кетоэнолов определяется, в основном, константой ионизации менее кислотной формы, а энוליруемость — отношением констант ионизации форм. Это последнее отношение может быть независимым от общего уровня кислотности.



Следующий шаг, сделанный нами, заключался в исследовании влияния растворителя на положение равновесия. Как известно, в ряде случаев оно ярко выражено, особенно в таутомерии кетоэнолов. Качественно мы этот вопрос уже рассмотрели.

Для количественного рассмотрения мы воспользовались известным уравнением Бренстеда³, связывающим константу протолиза кислоты в среде S с термодинамической константой ее кислотности:

$$\ln K_{AS} = \ln K_a + \ln K_s + \frac{\epsilon^2}{2kTD} \left[\frac{2Z_a - 1}{r_a} - \frac{2Z_{s+} - 1}{r_s} \right] \quad (5)$$

Здесь K_{AS} константа протолиза кислоты АН в растворителе S, K_a и K_s — термодинамические константы кислотности кислоты и основности растворителя, Z_a — заряд молекулы кислоты, Z_{s+} — заряд иона лиония, r_a и r_s — соответствующие радиусы, D — диэлектрическая постоянная, ϵ — единица заряда, K и T имеют обычное значение.

Если рассматриваются кислоты, близкие по природе ($z_a = \text{const.}$; $r_a = \text{const.}$), то для всех кислот этого типа в двух растворителях S_1 и S_2

$$pK_{AS_1} = pK_{AS_2} + \text{const.} \quad (6)$$

Это — широко известное следствие из теории Бренстеда, согласно которому показатели констант ионизации кислот, в двух растворителях S_1 и S_2 связаны линейной зависимостью с тангенсом угла наклона, равным 1. По Бренстеду эта зависимость должна быть единой для всех кислот одного зарядного типа, однако, по Измайлову⁴, для каждой группы кислот одного химического типа (карбоновые кислоты, сульфокислоты и т. д.) должна быть своя линейная зависимость. Это хорошо проверено на опыте. Так как кетоны и энолы (и вообще, таутомерные формы) относятся к кислотам разного химического типа, то для них следует написать:

$$pK_{KS_1} = pK_{KS_2} + \text{const (I)} \quad (6a)$$

$$pK_{ЭS_1} = pK_{ЭS_2} + \text{const (II)} \quad (6б)$$

и отсюда легко вывести также линейную зависимость для показателей констант таутомерного равновесия в двух избранных растворителях.⁵

$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const.} \quad (7)$$

Эта линейная зависимость нами подтверждена на большом числе кетоэнолов. Я приведу только некоторые данные, относящиеся к кетоэнолом в бензоле и 67%-м CH_3OH (рис. 1).

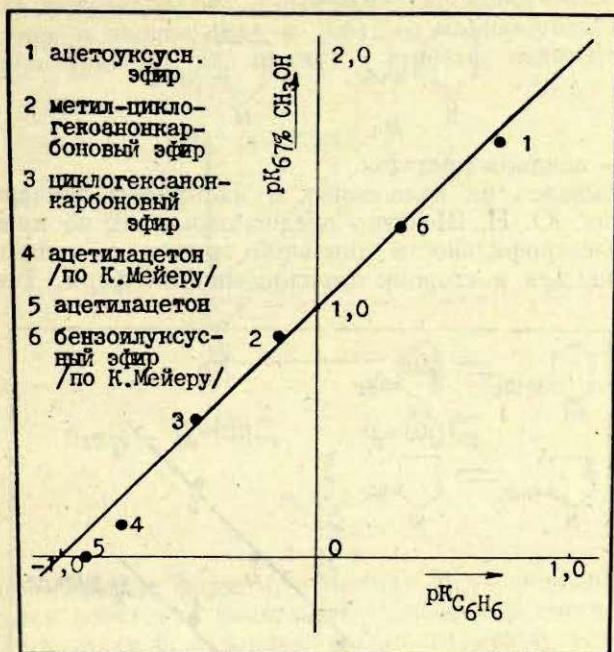


Рис. 1.

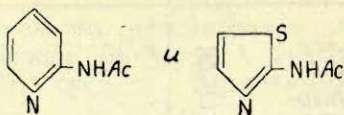
В отношении кетоэнолов мы также показали⁵, что из уравнений (3) и (7) выводится известная формула К. Мейера¹³:

$$K_{\text{TS}} = EL \quad (8)$$

найденная им в свое время чисто эмпирически и проверенная на очень большом числе примеров.

(Здесь E — «энолизируемость» кетоэнולה, L — «энолизирующая способность» растворителя, численно равная константе равновесия стандартного вещества — ацетоуксусного эфира в данном растворителе. Таким образом формула Мейера получила теоретическое обоснование, исходя из принципов кислотно-основного протолитического равновесия, а формула (7) — всё экспериментальное основание формулы Мейера.

Приведу еще пример. Недавно Ю. Н. Шейнкер¹⁴ подробно исследовал оптическим методом (ИК и УФ-спектры поглощения) таутомерное равновесие замещенных аминопиридинов и аминотиазолов, общей формулы.



где Ac — ацильный остаток.

Основываясь на излагаемых в настоящем докладе представлениях, Ю. Н. Шейнкер предположил, что по мере повышения электрофильности ацильной группы равновесие должно смещаться в сторону пиридониминных форм. Так оно и

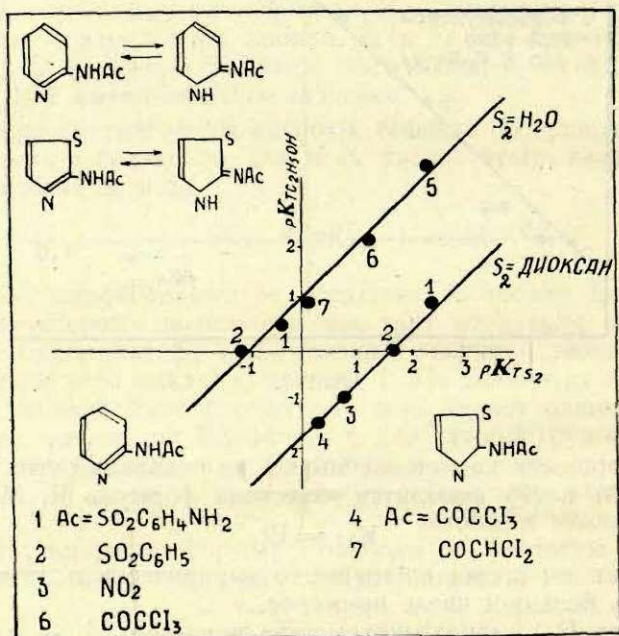


Рис. 2.

оказалось в действительности. Влияние растворителя на положение равновесия этих ацильных производных видно из рис. 2. Линейная зависимость, ожидаемая по теории, хорошо соблюдается для этого типа таутомерии оснований, весьма далекого, казалось, от таутомерии кетоэнольной.

На основе изложенных представлений оказалось возможным разработать новый метод определения констант таутомерного равновесия, при помощи потенциометрического титрования равновесных растворов таутомерных веществ.¹² Если вернуться к бренстедовским линейным зависимостям, например, для кетонов и энолов (6а) и (6б), то можно убедиться, что на графике (рис. 3), где прямая I отвечает некоторым стан-

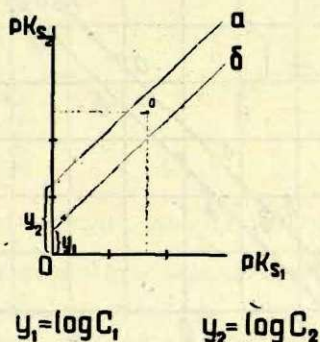


Рис. 3.

дартным кетонным формам, а прямая II — энольным, любая кажущаяся константа ионизации равновесной смеси кетона и энולה даст точку 0, лежащую в области между этими двумя прямыми. Зная координаты этой точки и отрезки, засекаемые стандартными прямыми на оси ординат, можно вычислить константу равновесия измеряемого кетоэнולה. Вот — соответствующие несложные расчетные формулы:

$$K_{TS_1} = \frac{K_{aS_1} - c_1 K_{aS_2}}{c_2 K_{aS_2} - K_{aS_1}} \quad (9)$$

$$K_{TS_2} = K_{TS_1} \frac{c_2}{c_1} \quad (10)$$

C_1 и C_2 — антилогарифмы упомянутых отрезков.

Конечно, для решения задачи необходимы расчетные прямые. Их можно получить, опираясь на стандартные кетоэнолы, для которых заранее определить независимым путем константы равновесия в двух растворителях и соответствующие константы ионизации.

Один из таких графиков приведен на следующем рисунке 4.

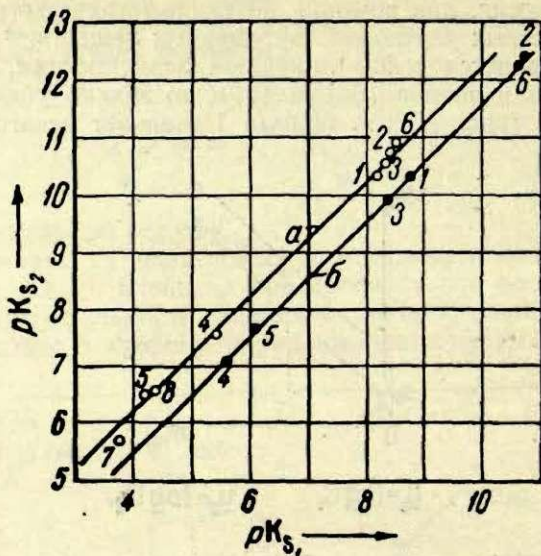


Рис. 4. а — энолы, б — кетоны.

Результаты определения констант равновесия по этому методу оказались вполне удовлетворительными, как это видно, например из следующей таблицы.

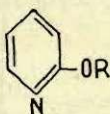
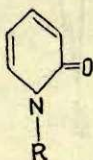
Таблица 2

Вещество	Энол в водном растворе в %		Энол в растворе 70% диоксана в %	
	вычисл. по (9)	найд. бромометр.	вычисл. по (10)	найд. бромометр.
Ацетилацетон	14	19	46	53
Ацетоуксусный эфир	1	0,5	5	3
Бензоилацетон	42	48	78	81
Формилциклопентанон	36	40	74	76
2-метилиндандион *	5	1	20	6
Бензоилуксусный эфир (этиловый)	1	1	3	6

* 2-метилиндандион относится к транс-фиксированным энолом; этим объясняются наблюдаемые отклонения найденных и вычисленных величин; см. доклад С. Т. Иоффе.

Можно воспользоваться для построения расчетных прямых модельными веществами, относящимися к тому же химическому типу (в смысле Измайлова), что и исследуемые таутомерные формы, но сами по себе не таутомерные. Так мы поступили при исследовании таутомерии окси-пиридинов.¹⁵

Моделями послужили метилированные формы, не способные к таутомерии



для лактамных форм для лактимных форм

Здесь измерялись константы основности.

На рис. 5 показаны полученные результаты для модельных веществ (верхняя прямая — лактимы; нижняя — лактамы. Точки 7, 8 и 9, отвечающие таутомерным веществам, оказались на прямой лактамов, из чего следовал однозначный

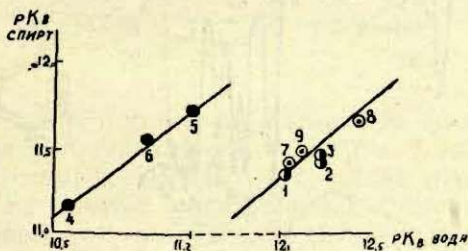


Рис. 5.

вывод, что таутомерное равновесие этих веществ почти нацело смещено в сторону пиридонных форм. Спектральные исследования (ИК-спектры) полностью подтвердили это. На рис. 6 показаны в качестве примера 4 из полученных нами ИК-спектров. Видно, что спектр пиридона близко повторяет спектр N-метилпиридона и резко отличается от спектра O-алкильных производных.

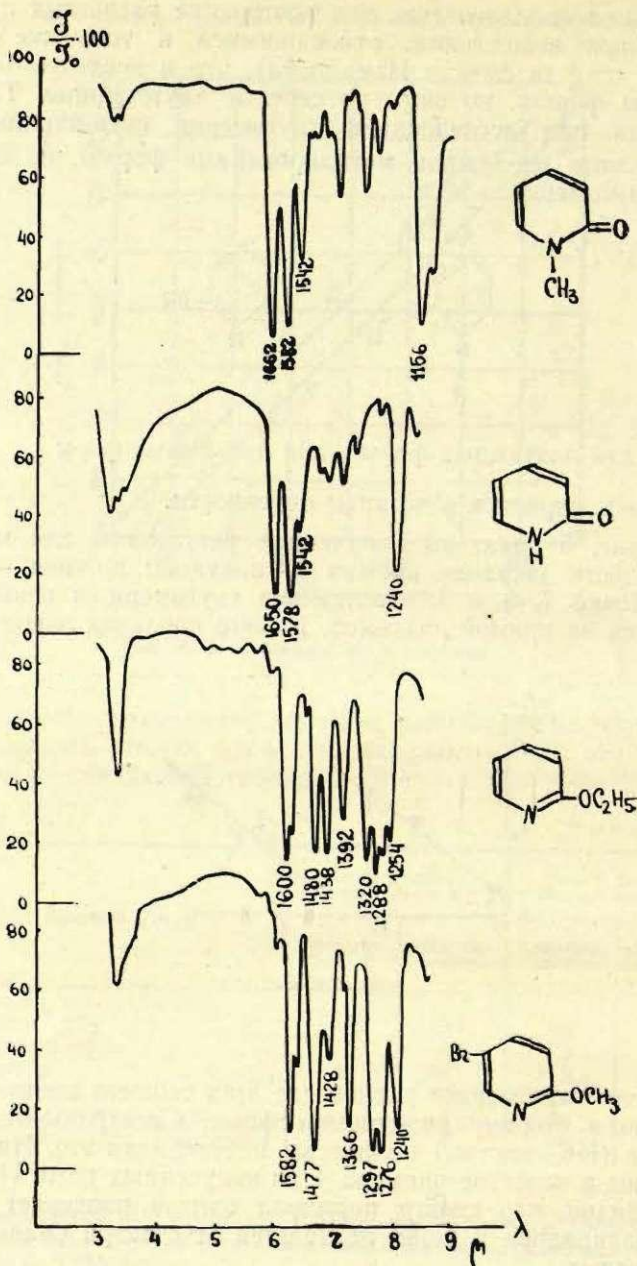
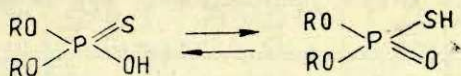
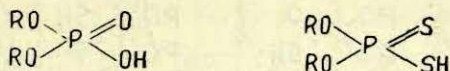


Рис. 6.

Аналогичный прием мы использовали для изучения таутомерного равновесия в тион-тиольной системе диалкилтио-фосфатов: ¹⁶



Моделями здесь служили диалкилфосфаты и диалкилди-тиофосфаты:



не способные к таутомерии.

Полученные результаты показаны на рис. 7. Точки, отвечающие таутомерным веществам, попадают в область между стандартными прямыми. Отсюда был сделан соответствующий расчет констант таутомерного равновесия.

Аналогичное исследование с другой группой фосфор-органических тион-тиолов — производных алкилфосфиновых кислот:



показало, что здесь таутомерное равновесие смещено во всех средах в сторону тионных форм. ¹⁷ На рис. 7 точки, отвечающие этим кислотам, черные. Они в пределах точности измерений ложатся на прямую гидроксильных кислот. Эти данные мы также проверили спектрально. Мы весьма подробно изучили инфракрасные спектры около 60 тиофосфорорганических соединений и около 20 спектров комбинационного рассеяния этих веществ. ^{17, 18} Я не могу привести весь этот обширный материал, но скажу только, что мы теперь хорошо умеем отличать спектрально тионные формы от тиольных. Это видно, например, на рисунке 8, где сильная полоса при 8 микрон отвечает $\text{P}=\text{O}$ связи тиольных форм.

Следующие два доклада на настоящей конференции, которые сделают Савелий Тимофеевич Иоффе и Сусанна Евгениевна Якушкина, посвящены применению приведенных выше представлений и количественных соотношений к более сложному случаю таутомерии, когда в равновесии находятся три

таутомерные формы — кетонная и цис- и транс-энольные формы. Я, естественно, не буду рассказывать содержания их доклада, отмечу только, что и здесь развитые нами представления оказались вполне применимыми, при некотором, есте-

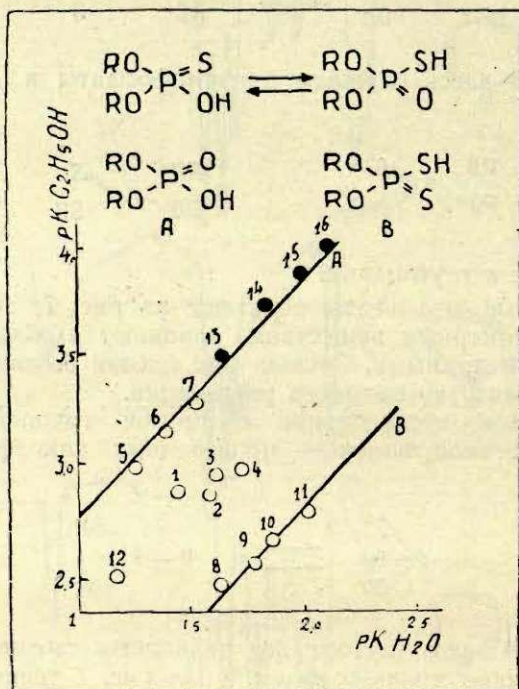


Рис. 7.

ственно, их усложнении. В частности, вместо обычной формулы Мейера для кетоэнольного равновесия, здесь пришлось вывести более сложное соотношение, которое одновременно является и более общим:

$$K_{TS} = EL + E'L' \quad (11)$$

Более подробно об этом — в следующих докладах.

Я кончаю. Выше был изложен материал четырехлетних исследований в области таутомерии, выполненных, главным образом Савелием Тимофеевичем Иоффе и Татьяной Алексеевной Мاستрюковой. В части работы принимал также участие

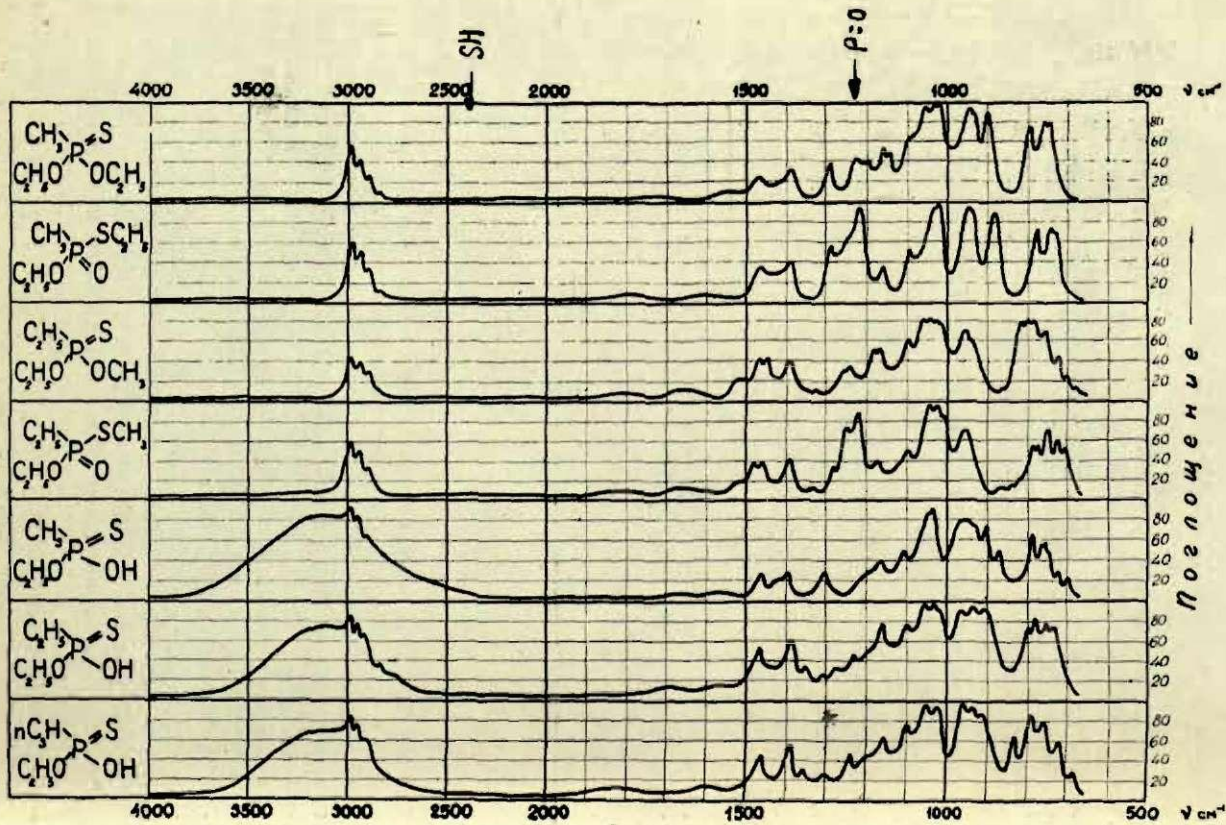


Рис. 8.

аспирант Н. И. Курочкин. Спектральные исследования были выполнены Е. М. Поповым и Н. П. Родионовой. Параллельно с этими исследованиями количественного характера мы вели разнообразные исследования чисто синтетического характера, в которых качественно проверяли изложенные выше представления. На этой части исследования я не могу сегодня останавливаться: она слишком далеко уведет нас от области таутомерии бета-дикарбонильных соединений. До сих пор мы получали постоянное подтверждение основных положений, изложенных выше. Мы будем, конечно, тщательно проверять их и в дальнейшем. Однако, уже теперь можно считать, что они могут с известным успехом применяться при решении вопросов таутомерии, как при количественных исследованиях таутомерного равновесия, так и при работах в области органического синтеза; они дают определенные возможности предвидения и побуждают к постановке новых экспериментов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

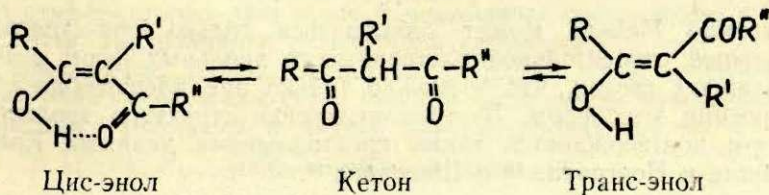
1. A. Lapworth, A. O. Hann, J. Chem. Soc. 81, 1512 (1902); T. Lawry, J. Chem. Soc., 2557 (1927); C. Ingold, C. Shopen, J. Thorpe, J. Chem. Soc. 1477 (1926); И. Бэкер, «Таутомерия», ОНТИ, 1937.
2. F. Arndt, B. Eistert, Ber., 74, 423 (1941).
3. J. N. Brönsted, Chem. Rev. 5, 291 (1928); Z. Phys. ch. A, 169, 32 (1934).
4. Н. А. Измайллов, Ж-физ. х. 23, 639, 643, (1949); 24, 321 (1950); Груды НИИХим ХГУ, 10, 5 (1953).
5. М. И. Кабачник, ДАН 83, 407, 859 (1952).
6. K. J. Pedersen, J. Phys. Chem. 37. 751 (1933); 38; 581, 593, 601 (1934).
7. C. G. Swain, J. Amer. Chem. Soc. C. Swain, J. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4578 (1950); 74, 2534 (1952).
8. Е. А., Шилов, ДАН 18, 643 (1938), 30, 219 (1941); Е. А. Шилов и А. А. Яскиков, ДАН 84, 297 (1952).
9. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии, Москва, 1955, стр. 237.
10. S. J. Angyal, C. L. Angyal; J. Chem. Soc. 1461 (1952).
11. G. F. Tucker, J. L. Irwin, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1923 (1951).
12. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, 91, 833 (1953).
13. K. H. Meyer, Ber., 45, 2846 (1912); 47, 826 (1914).
14. Ю. Н. Шейнкер, ДАН, 113, № 5, 1080 (1957).
15. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, ЖОХ 26, 2025 (1956).
16. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Матрюкова, ЖОХ, 25, 684 (1955).
17. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Матрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, Н. П. Родионова. ДАН, 104, 861 (1955).
18. М. И. Кабачник, Т. А. Матрюкова, Н. П. Родионова, Е. М. Попов. ЖОХ, 26, 120 (1956); М. И. Кабачник, Т. А. Матрюкова, Н. И. Курочкин, Н. П. Родионова, Е. М. Попов, ЖОХ 26, 2228 (1956).

С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро

ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ КЕТОННЫХ И ЦИС- И ТРАНС-ЭНОЛЬНЫХ ФОРМ БЕТА-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

Еще в 1952 году в нашей лаборатории М. И. Кабачником¹ была показана возможность приложения к таутомерии современной теории протолитического кислотно-основного равновесия, развитой в 30-е годы Бренстедом² и недавно усовершенствованной Измайловым³. Для случая кетоэнолов условия таутомерного равновесия должны складываться из равновесия кетонной и энольной форм как кислот с соответствующими ионами, в простейшем случае — с общим им обеим энолят-анионом и сольватированными ионами водорода. Используя известные закономерности обычных кислот и оснований удалось вывести для кето-энольного равновесия простейшие количественные соотношения и прояснить вопрос о соотношении кислотности и энолизируемости, некоторые вопросы связанные с ролью растворителя и др. В частности представилось возможным теоретически вывести известную формулу К. Мейера, а также разработать потенциометрический метод определения констант таутомерного равновесия⁴. Опираясь на эти результаты, мы попытались разработать метод количественной оценки более сложных таутомерных систем, в частности цис-транс таутомерии энольных форм и их равновесия с кетонными формами.

В настоящее время есть все основания считать, что в растворах β-дикарбонильных соединений, в общем случае, существует равновесие трех форм: кетонной, цис-энольной и транс-энольной.



В пользу этого представления свидетельствуют известные факты выделения изомерных цис- и транс-энольных форм: формилфенилуксусного эфира Дикманом⁵, соответствующего метилового эфира Вислиценусом⁶, моно-энольных форм диацетилянтарного эфира Кнорром⁷ и трибензоилэтана Лутцем⁸. Сюда же относятся опыты Кнорра⁹ по кинетике кетонизации ацетоуксусного эфира, данные Айстерта и Арифта¹⁰ по действию диазометана на эфирные и метанольные растворы ацетилацетона и др. О существовании цис-транс таутомерии энолов свидетельствуют также многочисленные случаи получения изомерных эфиров энольных форм, уже не способных к таутомерии, а также известные примеры цис-транс-изомерии металлических производных некоторых энолов, изученные Несмеяновым и сотрудниками¹¹.

Со времени работы Сиджвика¹² энольной форме ацетоуксусного эфира и других родственных кетоэнолов придается внутрикомплексное клешнеобразное строение с внутримолекулярной водородной связью. Это основано на некоторых физических свойствах чистых энольных форм (т-ра кипения, растворимость, а также на влиянии растворителей на положение таутомерного равновесия обычных кетоэнолов. Именно по правилу Мейера¹³ менее полярные растворители смещают кетоэнольное равновесие в сторону энольных форм, а более полярные — кетонных. (См. таблицу).

*/% энольной формы

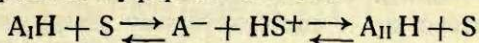
Кетоэнол	H ₂ O	67% CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₃ CO	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₄
CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅ . . .	0,4	2,4	6,9	7,5	12,7	18	48
C ₆ H ₅ COCH ₂ COOCH ₃ . . .	0,8	4,4	13,4	14,6	26	31	69
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ . . .	19	47	72	69	83	85	92
C ₆ H ₅ COCH ₂ COCH ₃ . . .	—	71	90	91	94	—	—

В соответствии с правилом Вант-Гоффа и Димрота¹⁴

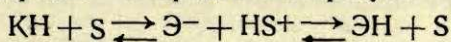
$$K_{Ts} = \frac{[\text{энол}]}{[\text{кетон}]} = \frac{L[\text{энол}]}{L[\text{кетон}]} \cdot G$$

правило Мейера может соблюдаться только при условии большей относительной растворимости энольных форм в неполярных средах, что возможно только при клешнеобразном строении этих форм. Внутрикомплексная структура энольных форм подтверждается также спектральными данными Кольрауша и Понгратца¹⁵ и Шигорина¹⁶.

Как было показано ранее в работах М. И. Кабачника¹, таутомерное равновесие двух форм: кетона и энла, лактама и лактима, тиона и тиола и других в растворителе S может быть успешно рассчитано количественно, если оно рассматривается как тройная буферная система.



Для растворов кетознолов тройная буферная система отвечает схеме Педерсена¹⁷ и Арндта и Мартиуса¹⁸.



Константа таутомерного равновесия такой системы в среде S может быть представлена выражением:

$$K_{TS} = \frac{[\text{энл}]}{[\text{кетон}]} = \frac{K_k}{K_3} \cdot \frac{f_{ks}}{f_{3s}}$$

Здесь K_k и K_3 — термодинамические константы кислотности кетона и энла; при активностях, отнесенных к единому для всех растворителей стандартному состоянию, эти константы кислотности не зависят от растворителя. Коэффициенты активности кетона f_{ks} и энла f_{3s} в среде S относятся к недиссоциированным формам и, в основном, зависят от их сольватации растворителем. Фактор $\frac{K_k}{K_3}$ характеризует энлизирруемость кетознола, как такового: равновесие всегда стремится сместиться в сторону формы обладающей меньшей термодинамической константой кислотности. Этот фактор мы назвали «термодинамической константой таутомерного равновесия»

$$K_t = \frac{K_k}{K_3}$$

Она естественно не зависит от природы растворителя. Фактор $\frac{f_{ks}}{f_{3s}}$ отражает, главным образом, влияние сольватации на положение равновесия. Равновесие стремится сместиться в сторону лучше сольватированной формы, обладающей в данной среде относительно меньшим коэффициентом активности. Анализ этих факторов дает ключ к пониманию соотношения кислотности, энлизации и сольватации кетознолов.

Применение теории Бренстеда-Измайлова^{2,3} к таутомерному равновесию приводит к простой зависимости между константами равновесия в любых двух растворителях S_1 и S_2

$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const.}$$

Это соотношение справедливо для большого числа кетоэнолов в различных растворителях. Из него непосредственно выводится известная формула К. Мейера¹³ $K_{ts} = EL$, найденная им в 1914 г. эмпирически. «Константа энोलизации» Мейера E и «энболизирующая способность» растворителя L отнесены, как известно, к ацетоуксусному эфиру, как стандартному веществу. Можно показать, что $E = \frac{K_t}{K_{t_0}}$ и $L = K_{t_0} \cdot \frac{f_{ks}}{f_{es}}$, где K_{t_0} — термодинамическая константа равновесия ацетоуксусного эфира, а отношение $\frac{f_{ks}}{f_{es}}$ практически постоянно для всех обычных кетоэнолов.

Если теперь перейти к более сложному случаю равновесия трех кислот: кетона, цис-энола и транс-энола, то соответственно усложнятся и условия равновесия.

При бромометрическом определении константы таутомерного равновесия кетоэнолов фактически находится сумма концентраций цис- и транс-энолов.

$$\text{Константа равновесия } K_{ts} = \frac{(\text{цис-энол}) + (\text{транс-энол})}{(\text{кетон})}$$

может быть представлена как сумма констант

$$K_{ts} = K(\text{цис-кетон})_s + K(\text{транс-кетон})_s.$$

При применении теории Бренстеда-Измайлова к рассматриваемому тройному равновесию необходимо учесть, что все три формы кетонная и цис- и транс-энольные относятся к кислотам различных химических типов. В соответствии с этим константы ионизации этих форм в двух любых растворителях S_1 и S_2 должны быть связаны уравнениями:

$$\text{для кетона: } pK_{ks_1} = pK_{ks_2} + \text{const.} \quad (I)$$

$$\text{для цис-энола: } pK_{э-цис_1} = pK_{э-цис_2} + \text{const.} \quad (II)$$

$$\text{для транс-энола: } pK_{э-транс_1} = pK_{э-транс_2} + \text{const} \quad (III)$$

Отсюда следует для констант таутомерного равновесия

$$pK_T(\text{цис-кетон})_{s_1} = pK_T(\text{цис-кетон})_{s_2} + \text{const} \quad (A)$$

$$pK_T(\text{транс-кетон})_{s_1} = pK_T(\text{транс-кетон})_{s_2} + \text{const} \quad (B)$$

Повторяя тот же ход рассуждения, который был нами ранее использован для равновесия двух форм (кетонной и энольной), мы приходим к двум различным формулам, аналогичным формуле Мейера

Для равновесия цис-энол-кетон K_t (цис-кетон) $s = EL$.

Для равновесия транс-энол-кетон:

$$K_t(\text{транс-кетон})s = E' L'$$

и отсюда для суммарного кетоэнольного равновесия

$$K_{ts} = EL + E' L'$$

Эта формула подобна формуле Мейера, но отличается от нее дополнительным слагаемым, характеризующим транс-энोलизацию $E' L'$. Как и в формуле Мейера E характеризует «энוליзируемость» кетоэнולה, но теперь уже только в цис-сторону. E' — характеризует «энוליзируемость» кетона в сторону транс-энולה. L и L' — энוליзирующая способность растворителя в сторону цис-, и соответственно транс-энולה. Константы E и E' не зависят от растворителя и определяются строением кетоэнולה, а константы L и L' зависят только от растворителя; они общие для всех кетоэнолов. Можно показать физический смысл каждой из этих констант:

$$E = \frac{K_t(\text{цис-кетон})}{K_{t_0}(\text{цис-кетон})}$$

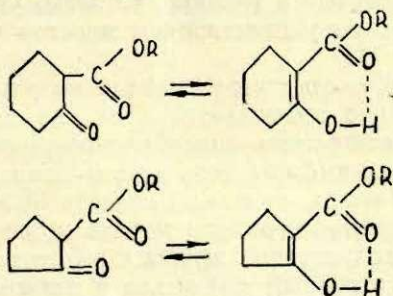
$$L = K_{t_0}(\text{цис-кетон}) \cdot \frac{f_{ks}}{f_{\text{э цис S}}}$$

$$E' = \frac{K_t(\text{транс-кетон})}{K_{t_0}(\text{транс-кетон})}$$

$$L' = K_{t_0}(\text{транс-кетон}) \cdot \frac{f_{ks}}{f_{\text{э транс S}}}$$

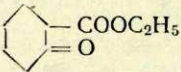
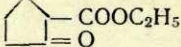
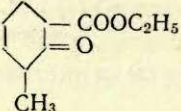
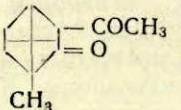
Индекс «о» показывает отнесение константы к кетоэнолу, принимаемому за стандарт.

Для экспериментальной проверки предложенной формулы необходимо было установление стандартных кетоэнолов для цис- и соответственно для транс-энोलизации. По Айстерту и Райссу¹⁹ такими стандартными веществами могут быть «цис-фиксированные» и «транс-фиксированные» кетоэнолы. К веществам первого типа относятся циклоалканонкарбоновые эфиры, которые по причинам чисто структурного характера могут образовывать только цис-энольную форму. Транс-положение здесь занято кольцом.



Мы исследовали энолизацию трех веществ этого типа: циклопентанонкарбонового, циклогексанонкарбонового и метилциклогексанонкарбонового эфиров в пяти растворителях: 67%ном метиловом спирте, метиловом спирте, хлороформе, этиловом спирте и бензоле. Определение проводилось бромометрическим методом обратного титрования^{13, 20}, а также прямым методом²¹, причем оба метода дали хорошо совпадающие результаты. Для сравнения определялись константы равновесия ацетоуксусного эфира — стандартного вещества — К. Мейера, а также бензоилуксусного эфира и ацетилкамфоры.

В следующей таблице приведены полученные результаты.

Кетознолы	Растворители				
	67% CH ₃ OH	CH ₃ OH	CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆
CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅ . .	0,020	0,077	0,095	0,13	0,22
	0,28	0,86	1,20	1,61	2,99
	0,026	0,048	0,042	0,064	0,088
	0,13	0,26	0,32	0,51	1,50
C ₆ H ₅ COCH ₂ COOC ₂ H ₅ . .	0,046	0,16	0,18	0,32	0,45
	0,25	0,55		0,92	

Если отложить на оси абсцисс константу равновесия ацетоуксусного эфира в различных растворителях (константу Мейера), а на оси ординат константу равновесия других кетозэфиров, приведенных в таблице, то легко убедиться, что полученные результаты удовлетворяют простой формуле Мейера (см. рисунок № 1).

Все прямые проходят через начало координат и линейная зависимость хорошо соблюдается. Так как два из приведенных кетозенолов дают лишь «цис-фиксированные» энолы, а относительно ацетилкамфары есть много доказательств также образования цис-энла, то можно сделать вывод, что в пределах точности бромометрического метода можно отнести ацетоуксусный и бензоилуксусный эфиры к веществам, образующим только (или почти только) цис-энолы в полном соответствии с

представлениями Сиджвика. Это относится, конечно, ко всем кетознолам, хорошо удовлетворяющим формуле Мейера. Таким образом, ацетоуксусный эфир может быть сохранен в качестве стандартного вещества при цис-энолизации; для него следует принять $E = 1$, а величину L характеризовать констан-

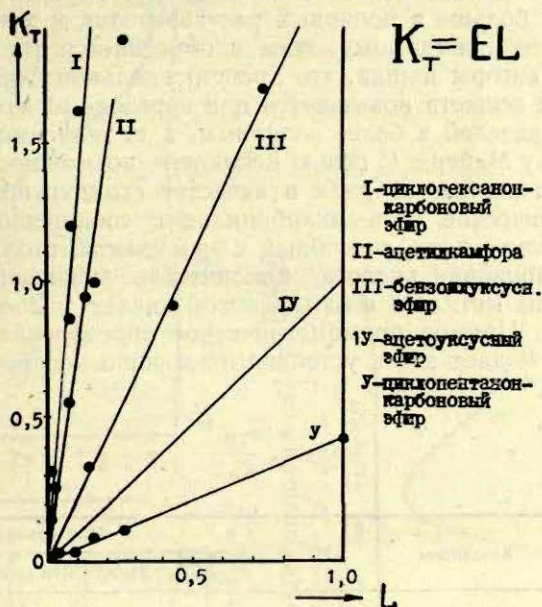
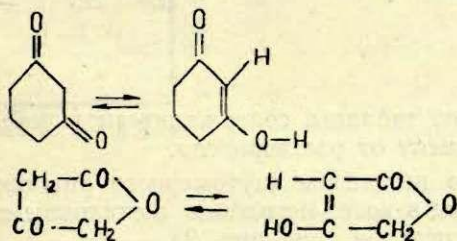


Рис. 1.

той кетознольного равновесия ацетоуксусного эфир в каждом данном растворителе. Эти константы изучены с наилучшей точностью. В качестве «транс-фиксированных» кетознолов мы воспользовались циклическими бета-дикетонами, которые опять-таки по причинам чисто структурного характера могут образовать лишь транс-энольные формы. В этих случаях цис-положение по отношению к карбонильной группе всегда занято кольцом.



Как показали Айстерт и Райсс¹⁹, бромометрическое определение энольной формы в растворах этих веществ весьма затруднено повторной энолизацией во время бромометрического титрования. Получались трудно воспроизводимые результаты, часто превышающие 100%. Так как скорость повторной энолизации больше в полярных растворителях и меньше в неполярных, то, повидимому, этим и объясняется тот факт, что указанные авторы нашли, что процент энольной формы в растворах этих веществ повышается при переходе от менее полярных растворителей к более полярным, т. е. зависимость обратную правилу Мейера. С целью исключить возможность повторной энолизации мы избрали в качестве стандартных веществ такие циклические бета-дикарбонильные соединения, в которых есть только один, способный к энолизации, атом водорода. Это этилтетроновая кислота, циклические моноизопротилденные эфиры метил- и этилмалоновой кислот и 2-метилдигидрорезорцин. Прямое бромометрическое определение по Хессе и Кребилю²¹ дает здесь устойчивые, хорошо воспроизводимые результаты.

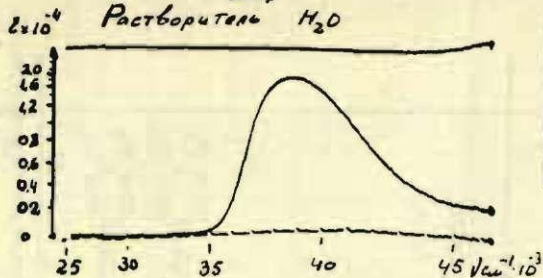
$$K_{TS} = \frac{ЭН}{КН}$$

Кетознолы	Растворители				
	67% CH ₃ OH	CH ₃ OH	CHCl ₃	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CO} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$	24,4	28,1	24,4	24,6	н. р.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} - \text{O} \\ \diagdown \text{CO} - \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	—	1,26	1,55	1,58	1,43
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} - \text{O} \\ \diagdown \text{CO} - \text{O} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	—	2,51	2,74	2,78	2,55
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array}$	22,0	28,7	—	15,0	—

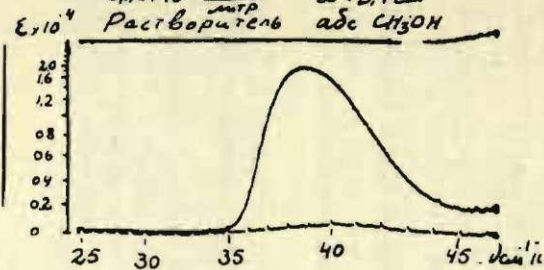
Как видно из таблицы, содержание энольной формы практически не зависит от растворителя.

Постоянство константы таутомерного равновесия этилтетроновой кислоты в воде, метиловом и этиловом спиртах видно также из УФ-спектров. (см. рис. 2).

11.6 56 Этилтетраоновая к-та
 $C_M = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$ $d = 0,4 \text{ см}$
 Растворитель H_2O



3275 7756 Этилтетраоновая к-та: 3279
 $C_M = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$ $d = 0,4 \text{ см}$
 Растворитель адс $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



3'6 56 Этилтетраоновая к-та 3272
 $C_M = 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$ $d = 0,4 \text{ см}$
 Растворитель адс $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

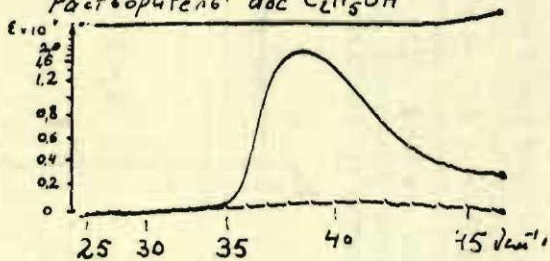


Рис. 2.

Независимость константы равновесия от растворителя означает, что отношение коэффициентов активности $\frac{f_{ks}}{f_{э \text{ транс } S}}$ постоянно для всех растворителей и в формуле

$$L' = K^{\circ}(\text{транс-кетон}) t \cdot \frac{f_{ks}}{f_{э \text{ транс } S}} \quad L' = \text{Const}$$

и соответственно этому для зависимости транс-энолизации от растворителя

$$K_{\text{транс-кетон}} = E' \cdot \text{const} = E_1.$$

Итак, мы приходим к выводу, что величина $E' L'$ в предложенной нами новой формуле есть постоянная и окончательно формулу следует писать $K_{\text{ТС}} = EL + E_1$, где E и L константы Мейера, а E_1 — постоянная величина, характерная для каждого кетознола, образующего транс-форму.

Если кетознол образует только транс-форму, то $E = 0$ и константа равновесия не зависит от природы растворителя. Графически это выглядит так: (см. рис. 3).

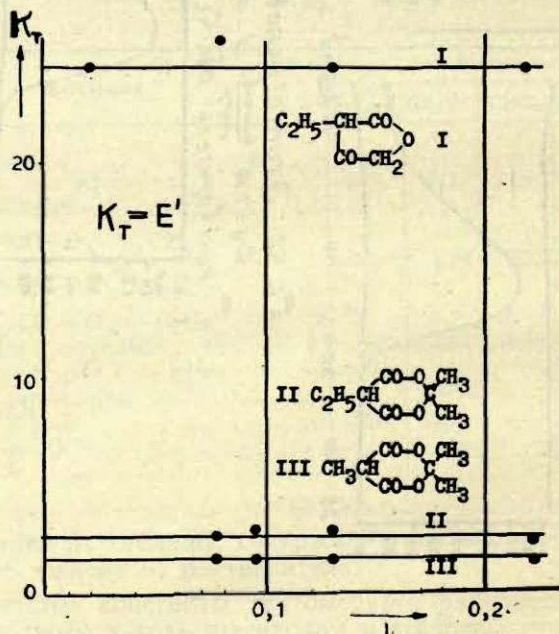
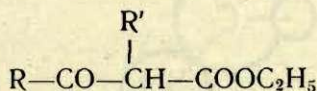


Рис. 3.

Если кетознол образует только цис-энольную форму, то $E_1 = 0$ и формула превращается в обычную формулу Мейера (линейная зависимость K_{ts} и L , прямая проходит через начало координат). Наконец, если в таутомерном равновесии присутствуют наряду с кетонной формой также и обе энольные формы, то между K_{ts} и L должна сохраниться линейная зависимость, но прямая не пройдет через начало координат, а отсечет на оси ординат отрезок равный E_1 . Последнее положение можно было проверить на кетознолах, заведомо содержащих цис- и транс-энольную формы, к которым относятся α и γ — замещенные ацетоуксусные эфиры, изученные Хенекой.²² Хенека обратил внимание на различия в отношении реакции с хлорным железом веществ этого типа. В то время как α — метил, этил, нормальные пропил и бутил — замещенные легко образуют ярко-окрашенный железный комплекс, α — изопропильные и, по нашим данным, α — вторичнобутильные замещенные не дают этой реакции. В то же время, по данным бромометрического титрования, все эти вещества содержат определенный процент энола, который был бы вполне достаточен для появления цветной реакции. Приводим данные Хенеки.



R	R'	% энола	Реакция с FeCl ₃
CH ₃	H	7,7	дает
CH ₃	CH ₃	4,1	дает
CH ₃	C ₂ H ₅	3,0	дает
CH ₃	C ₃ H ₇	7,0	дает
CH ₃	C ₄ H ₉	6,1	дает
CH ₃	изо—C ₃ H ₇	4,9	не дает
CH ₃	втор—C ₄ H ₉	8,4	не дает
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	1,2	дает постепенно
(C ₆ H ₅) ₂ CH	C ₄ H ₉	2,5	дает постепенно
(CH ₃) ₃ C	C ₄ H ₉	0,3	не дает

Отсутствие цветной реакции с хлорным железом объяснялось Хенекой тем, что энольная форма подобного рода веществ является транс-энольной формой. Возникновение же цис-формы и образование плоского шестичленного кольца с внутримолекулярной водородной связью при наличии разветвленных α и γ — заместителей встречает пространственные затруднения, как это видно из молекулярных моделей. (См. рисунки 4 и 5).

Мы изучили влияние растворителя на положение равнове-

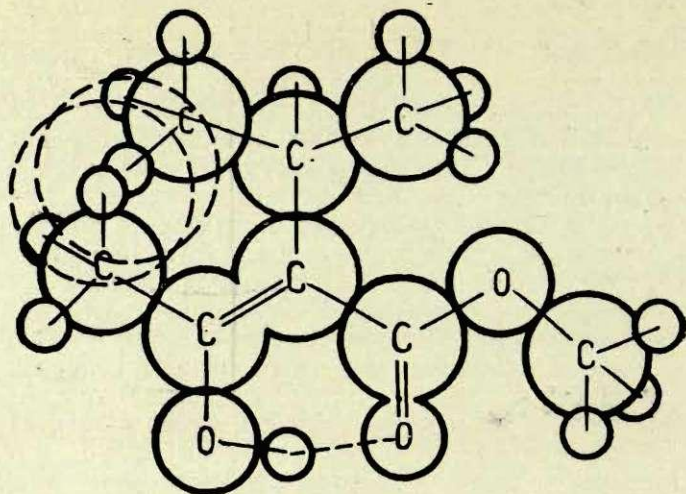


Рис. 4. Цис-энольная форма.

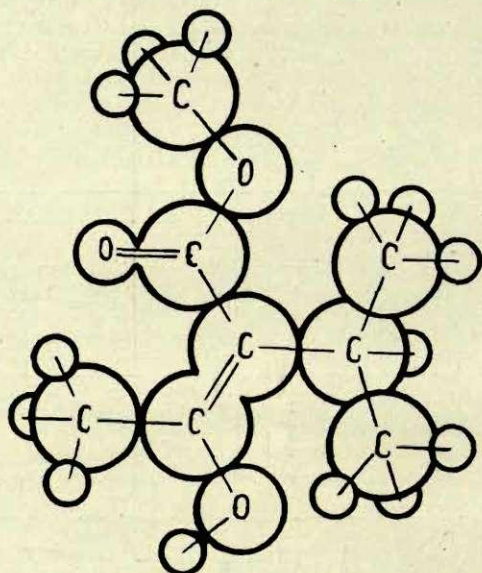


Рис. 5. Транс-энольная форма.

сия у некоторых α -замещенных эфиров такого рода. Полученные константы равновесия приведены в таблице.

Из сравнения с приведенными внизу таблицы данными для ацетоуксусного эфира видно, что у этой группы веществ нет привычного параллелизма в зависимости констант от растворителя с ацетоуксусным эфиром.

Кетоэнол	67 %-ный CH ₃ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₆
$\text{CH}_3\text{CO}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,019	0,031	0,044	0,059
$\text{CH}_3\text{CO}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,035	0,045	0,057	0,066
$\text{CH}_3\text{CO}-\underset{\text{C}_3\text{H}_7-\text{изо}}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,027	0,031	0,032	0,037
$\text{CH}_3\text{CO}-\underset{\text{C}_4\text{H}_9-\text{втор.}}{\text{CH}}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,117	0,118	0,118	0,121
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,025	0,078	0,129	0,224

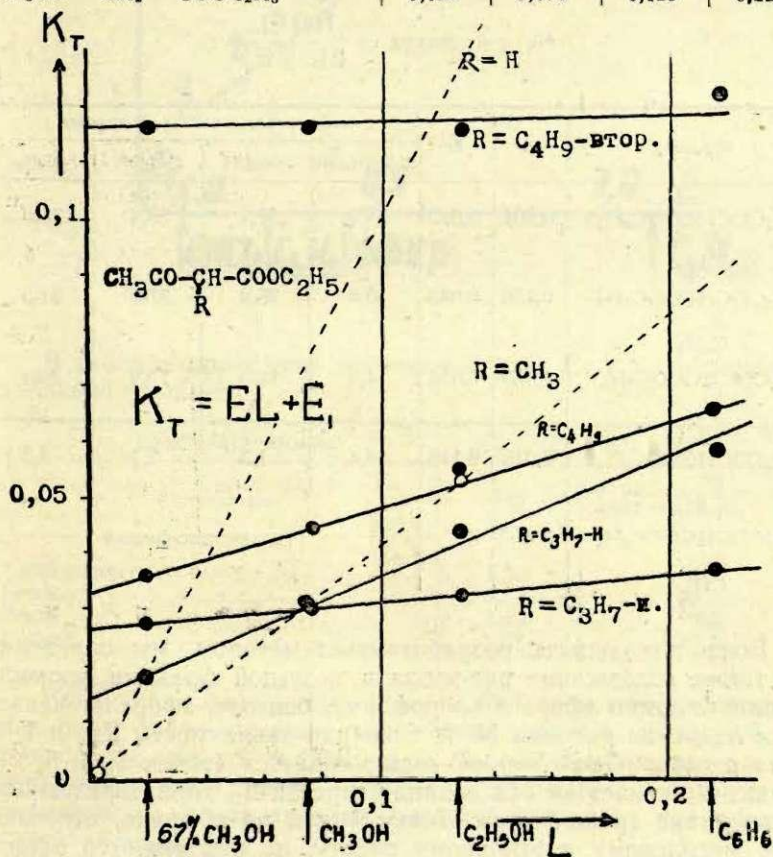


Рис. 6.

Это хорошо видно на рисунке № 6, где по оси абсцисс отложены величины L (т. е. константы равновесия ацетоуксусного эфира), а по оси ординат K_{ts} . Если ацетоуксусный и метилацетоуксусный эфиры дают прямые проходящие через начало координат (только цис-энолизация), то уже пропил-ацетоуксусный эфир отсекает отрезок E_1 на оси ординат, что указывает на присутствие транс-энольной формы.

По мере разветвления цепи заместителя уменьшается тангенс угла наклона прямой (величина E) и вторичнобутилацетоуксусному эфиру отвечает прямая, почти параллельная оси абсцисс, что указывает на очень незначительную цис-энолизацию и приближает это вещество к «транс-фиксированным» энолам. Из данных графика можно вычислить процентное содержание цис-энола в энольной фракции по формуле

$$\% \text{ цис-энола} = \frac{100 EL}{EL + E_1}$$

Кетоэнол	E	E ₁	% цис-энола в энольной фракции			
			67% CH ₃ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₆
$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7$	0,201	0,015	25,1	51,1	63,4	75,0
$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_4\text{H}_9$	0,156	0,033	10,6	26,9	37,9	51,5
$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{изо} - \text{C}_3\text{H}_7$	0,050	0,026	4,6	13,0	19,9	30,1
$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_4\text{H}_9 - \text{втор.}$	0,019	0,116	0,4	1,3	2,1	3,5
$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,4	0	Только цис-форма			

Воспользовавшись разработанным методом, мы определили также содержание цис-энола в энольной фракции формил-фенилуксусного эфира в хлороформе, бензоле, эфире и гексане. Как видно из рисунка № 7, линейная зависимость K_{ts} и L в этих растворителях хорошо выдерживается (точки 3, 4, 5, 6). Прямая отсекает на оси ординат отрезок E_1 , характеризующий присутствие транс-формы. Точки 1 и 2 на графике, отвечающие метиловому и этиловому спирту, не подчиняются общей

зависимости, что согласуется с данными Вислиценуса²³ об образовании формилфенилуксусным эфиром в спиртовых растворах полуацеталей.

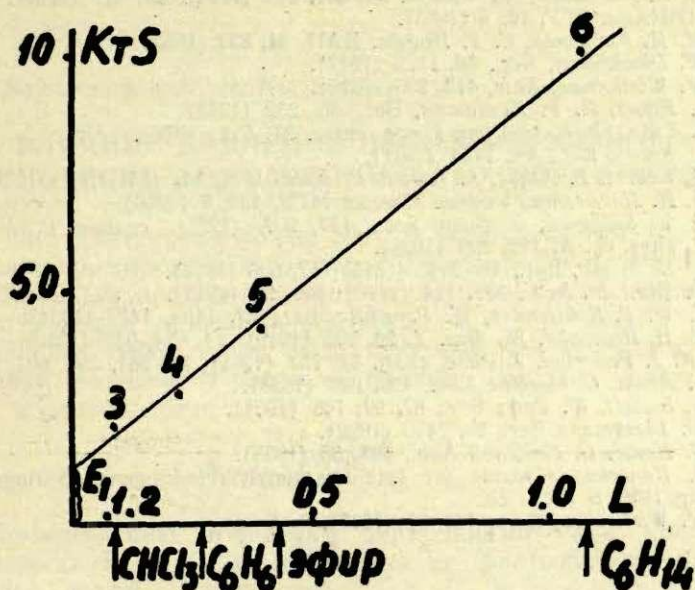


Рис. 7.

В таблице приведены значения K_{TS} , E , E_1 и % цис-энола в энольной фракции.

$C_6H_5CH(CNO)COOC_2H_5$	$E = 7,253;$	$E_1 = 1,208$
Растворитель	K_{TS}	% цис-энола в энольной фракции
Хлороформ	1,93	35,3
Бензол	2,77	57,3
Эфир	4,10	71,1
Гексан	9,87	87,7

Заканчивая свое сообщение, мы полагаем, что рассмотренная нами более сложная таутомерная система, содержащая в равновесии три формы: кетонную, цис-энольную и транс-энольную, может быть понята и вполне удовлетворительно интерпретирована на основе теории кислотно-основного протолитического равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, ДАН 83, 407, 859 (1952).
2. J. N. Brönsted, Chem. Rev. 5, 291 (1928); Z. phys. Ch. A, 169, 32 (1934).
3. Н. А. Измайлов, Ж. Физ. X. 23, 639, 643 (1949); 24, 321 (1950). Труды НИИХим. ХГУ, 10, 5 (1953).
4. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, 91, 833 (1953).
5. W. Dieckmann, Ber., 50, 1375 (1917).
6. W. Wislicenus, Ann., 413, 206 (1917).
7. L. Knorr, Н. Р. Kaufmann, Ber., 55, 232 (1932).
8. R. Lutz, Chi-Kaug-Dien, J. org. chem. 21, 551 (1956).
9. L. Knorr, Ber., 44, 1154 (1911).
10. В. Eistert, F. Arndt, L. Loewe, E. Aysa, Ber., 84, 156 (1951).
11. А. Н. Несмеянов, Ученые записки МГУ, 132, 5 (1950).
12. N. V. Sidgwick, J. chem. Soc., 127, 907 (1925), сравни P. Nachod., Z. phys. ch. A, 182, 208 (1938).
13. К. Н. Meyer, Ber., 45, 2846 (1912); 47, 826 (1914).
14. O. Dimroth, Ann., 377, 134 (1910); 399, 93 (1913).
15. К. W. F. Kohlrausch, W. Pongratz, Ber., 67, 1405, 1473 (1934).
16. Д. Н. Шигорин, Ж. Физ. X. 23, 505 (1949); 24, 924, 932 (1950).
17. К. J. Pedersen, J. Phys. chem. 37, 751 (1933), 38, 581, 593, 601 (1934).
18. F. Arndt, C. Martins Ann., 499, 228 (1938).
19. В. Eistert, W. Reiss Ber., 87, 92, 108 (1954).
20. W. Dieckmann Ber., 55, 2470 (1922).
21. G. Hesse, G. Krehbiel Ann., 593, 35 (1955).
22. Н. Henecka, «Chemie der beta-dicarbonylverbindungen», Springer-Verlag 1950, S 122 и сл.
23. W. Wislicenus, Ann., 413, 21 (1917).

С. Е. Якушкина и Н. В. Кислякова

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КЕТО-ЭНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время можно считать установленным, что таутомерное прототропное кето-энольное равновесие является кислото-основным протолитическим равновесием двух кислот — кетона и энола, способных образовывать общие ионы.

В нашей лаборатории было показано, что константа таутомерного равновесия равна отношению констант ионизации форм в данной среде¹

$$K_{Ts} = \frac{K_{ks}}{K_{\beta s}} = \frac{K_k}{K_{\beta}} \cdot \frac{f_{ks}}{f_{\beta s}} \quad (1)$$

или произведению отношения термодинамических констант кислотности K_{β} и K_k , не зависящих от растворителя, на отношение коэфф. активностей $f_{\beta s}$ и f_{ks} недиссоциированных форм в данном растворителе. Оношение $\frac{f_{ks}}{f_{\beta s}}$ характеризует

влияние растворителя на положение таутомерного равновесия, которое, как известно, часто сильно зависит от природы растворителя. В каждой среде равновесие смещено в сторону формы, которая является менее сильной кислотой в данной среде.

Все эти положения получили достаточное экспериментальное подтверждение и имеют общий характер. Они применимы во всех случаях равновесия кислот, образующих общие ионы. Есть все основания полагать, что эти положения применимы и к случаям равновесия трех кислот — кетона, цис-энола и транс-энола, которое устанавливается в растворах кето-энолов с открытой цепью.

Цис-энольной форме (что было видно из предыдущего доклада) вполне основательно приписывается внутриккомплексная, циклическая структура. Транс-энольная форма имеет открытую гидроксильную группу. В связи с этими особенностями строения энольных форм кето-энолов, многими авторами высказывались соображения, что в неполярных растворителях

равновесие должно смещаться в сторону цис-энольной формы, а в полярных — в сторону транс-энольной формы.

На некоторых примерах это положение подтверждалось. Например, транс-энольная форма формилфенилуксусного эфира, кристаллизующаяся из водного раствора, перегруппировывалась в цис-форму при переводе ее в гидрофобный растворитель. Однако в большинстве случаев, равновесие в водных и спиртовых растворах смещено не в сторону энольной формы, а в сторону кетонной. Так, у ацетоуксусного эфира в водной среде константы равновесия $K_{тн} = 0,004$, а в толуоле $K_{тн} = 0,28$.

Ардт, Леве и Гинкок² объясняли это положение следующим образом: цис-энольная форма ацетоуксусного эфира обладает циклическим строением за счет внутримолекулярной водородной связи. Следовательно, она должна относительно лучше сольватироваться менее полярными растворителями. Транс-энольная форма содержит открытую гидроксильную группу и поэтому гидрофильна. Кетонная форма занимает среднее положение в отношении сольватации. Поэтому, казалось бы, рассуждает Ардт, что при переходе от неполярных растворителей к полярным равновесие должно было бы смещаться от цис-энольной формы через кетонную, к транс-энольной. На самом же деле в ацетоуксусном эфире и большинстве других кето-энолов в полярных растворителях равновесие смещено в сторону кетона. Возникает вопрос «почему не транс-энол?». Для того, чтобы как-то объяснить это «аномальное» явление, Ардт с сотрудниками выдвигают следующую гипотезу. Они считают, что кетонная форма ацетоуксусного эфира (и других кето-энолов) в водных и спиртовых растворах образует гидраты (α -гликоли) или полуацетали (рис. 1). Эти

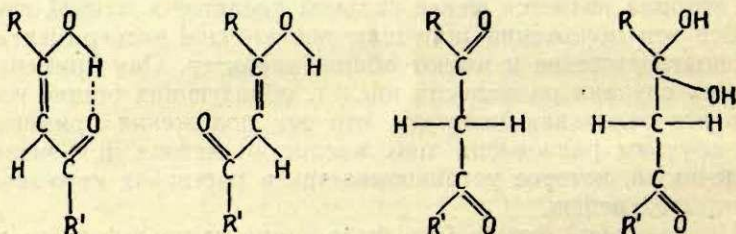


Рис. 1.

гидраты или полуацетали лучше сольватируются гидрофильными растворителями, чем транс-энольная форма, и равновесие смещено в сторону гидратированной кето-формы. Таким

образом, по их мнению, становится понятным, что равновесие в гидрофильных растворителях смещено в сторону кетона. Авторы видят подтверждение своей теории в том, что для некоторых карбонильных соединений существуют устойчивые гидратные формы (хлоральгидрат и др.).

Однако эта гидратная или полуацетальная теория встречает и ряд возражений. Во-первых, смещение равновесия в ацетоуксусном эфире в сторону кето-формы вызывает не только вода и спирты, а и другие полярные растворители, такие как ацетон, которые не имеют гидроксильных групп и не способны, следовательно, к образованию гидратов или полуацеталей. Во-вторых, имеются кето-энолы, которые полностью энолизированы в водных растворах, напр. малоновый альдегид, который содержит более 90% энольной формы. Следовательно в данном случае не нужна гипотеза об образовании гидратов. Наконец, в тех случаях, где доказано образование гидратов или полуацеталей, кето-энольное равновесие показывает отклонение от правила Мейера, тогда как вся гипотеза Арндта построена для объяснения правила Мейера.

Нам казалось интересным, используя метод высоких давлений, проверить возможность образования гидратов, или полуацеталей кетонной формы ацетоуксусного эфира и разобраться в характере сольватации стереоизомерных энольных и кетонных форм в различных растворителях.

Участие растворителя в протекании химической реакции прежде всего должно быть подразделено на два вида: либо растворитель принимает участие в стехиометрических отношениях, т. е. является активным участником реакции, входя в состав исходных, промежуточных, или конечных продуктов, или активированного комплекса, образуя на той или иной стадии ковалентные, или донорно-акцепторные связи — будем называть это химическим участием, — либо участие растворителя сводится к образованию сольватных комплексов на любой из стадий реакции. Можно экспериментально определить, имеет ли место химическое взаимодействие с растворителем, или только сольватация исходных, промежуточных или конечных продуктов реакции растворителем по изменению объема при таутомерном превращении. В свою очередь изменение объема Δv может быть выведено из данных по влиянию давления на константу таутомерного равновесия. Для этого следует воспользоваться уравнением изотермы³, в котором выражается зависимость константы равновесия от давления.

$$\left(\frac{d \ln K}{dp} \right)_T = \frac{-\Delta v}{RT}$$

Здесь Δv — изменение объема, выраженное в величинах парциальных объемов участников реакции.

Если в реакцию взяты два компонента, из которых один растворитель, то при отсутствии взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, молекулы обоих компонентов занимают суммарный объем v_1 . В случае сольватации вещества растворителем молекулы растворителя образуют ориентированные более плотные комки и объем сольватного комплекса v_2 меньше. Чем сильнее сольватация, т. е. чем больше молекул растворителя входит в сольватный комплекс, тем больше $\Delta v'$.

Таким образом изменение объема $\Delta v'$ характеризует степень сольватации. Для сольватационных процессов эта величина невелика и равна, как правило, нескольким куб. см. на моль растворенного вещества.

В случае участия растворителя в химической реакции, когда из двух или нескольких молекул растворителя и молекулы растворенного вещества образуется новая молекула, величина изменения объема $\Delta v'$ значительно больше и уже достигает десяти и больше куб. см. на моль. Если система составлена из двух растворенных веществ (кетона и энзола) и растворителя и если изменение объема при взаимодействии кетона с растворителем $\Delta v'_k$, а энзола $\Delta v'_z$, то суммарно изменение объема при превращении кетона в энзол.

$$\Delta v = \Delta v'_z - \Delta v'_k$$

Эта величина, как мы видели, может быть вычислена из экспериментальных данных по влиянию давления на константу таутомерного превращения.

В качестве объектов для исследования были выбраны кето-энзолы: 1) имеющие кетонную, цис- и транс-энзольные формы, (кето-энзолы с открытой цепью), 2) имеющие кетонную и только цис-энзольную форму (бензоилкамфора, циклогексанон-карбонный эфир), 3) имеющие кетонную и только транс-энзольную форму (2-метилендандион).

Опыты проводились следующим образом: готовили 0,15 м (20%) р-ры кетоэнзола в различных растворителях и выдерживались до достижения равновесия. Положение равновесия определялось бромометрическим методом с β -нафтолом. Затем раствор наливался в алюминиевую ампулу, емкостью в 2 мл, которая помещалась в стальную бомбу, залитую жидкостью, передающей давление (вода + глицерин). Давление в 3000 и 6000 атм. осуществлялось при помощи гидравлического компрессора Верещагина. Темп. опыта — 18—20° С. Через

240 мин. давление спускалось и раствор немедленно анализировался. Специальными опытами было установлено, что материал сосуда не влияет на положение равновесия. Так же и время в 240 мин. было достаточным, чтобы равновесие под давлением успело бы установиться. Полученные результаты, средние из нескольких опытов, сведены в таблицу № 1, 2, 3, 4.

В таблице № 1 приведены значения констант равновесия при 1 атм. и 3000 атм. и величины изменения обмена мл/моль для ацетоуксусного эфира.

РАСТВОРИТЕЛЬ	К.Т.С. $\frac{[ЭН]}{[КН]}$		ΔV мл/моль
	при 1 атм.	при 3000 атм.	
Вода	0,0065	0,0166	- 7,5
Метилов. спирт	0,077	0,114	- 3,2
ацетон	0,076	0,083	- 0,7
хлороформ	0,106	0,071	+ 3,3
этилов. спирт	0,131	0,093	+ 2,8
толуол	0,32	0,29	+ 0,9
гептан	0,92	0,92	0,0
без р-ств.	0,084	0,083	0,0

$$\left(\frac{\partial \ln K_{TS}}{\partial P} \right) = - \frac{\Delta V}{RT}$$

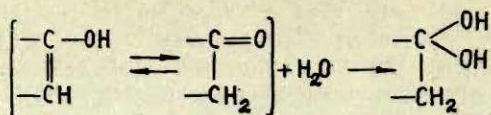
Таблица 1.

Как видно, вычисленные величины ΔV имеют небольшие значения порядка нескольких куб. см. на моль, что, как было уже сказано, является характерным для реакций, протекающих без изменения числа молей. На этом основании можно считать, что растворитель не участвует стехеометрически в таутомерном превращении и не образует продуктов присоединения к кетоэнолу (в противном случае изменения ΔV было бы большим), т. е. этот процесс является чисто изомеризационным.

Таким образом, полученные нами результаты опровергают предположения Арндта, Лева и Гинкока.

Если бы кетонная форма ацетоуксусного эфира образовывала в водных и спиртовых растворах гидраты, или полуаце-

тали в сколько-нибудь заметном количестве, т. е. если бы имела место следующая реакция



то при кетонизации происходило общее уменьшение числа молей системы и поэтому под влиянием давления равновесие должно было бы смещаться в сторону образующегося гидрата, т. е. в сторону кетона. На самом деле под давлением равновесие в водных и спиртовых растворах смещается в сторону энла.

На рис. 2 приведена кривая зависимости Δv от величины L Мейера.

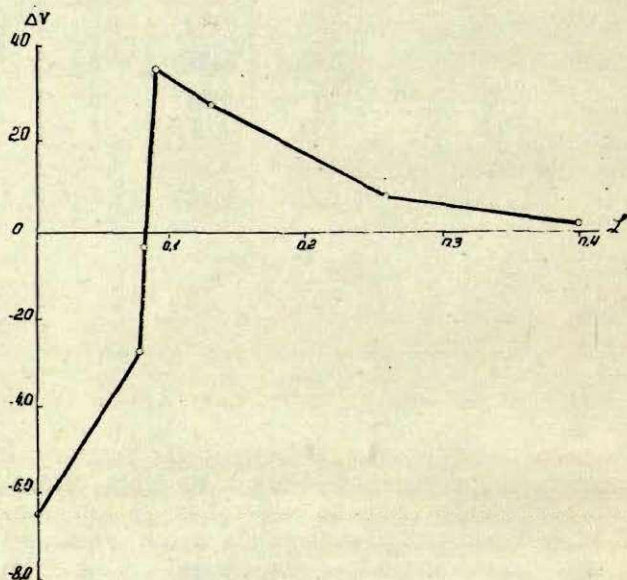


Рис. 2.

На оси абсцисс отложена величина L , равная константе равновесия ацетоуксусного эфира при атмосферном давлении (константе Мейера). На оси ординат отложено изменение объема Δv мл/моль. Кривая идет снизу вверх, проходит через максимум, после чего спускается к нулю. В специальном

опыте было установлено, что неразбавленный ацетоуксусный эфир не изменяет положения равновесия при изменении давления от 1 до 6000 атм. Отсюда можно сделать вывод, что сжимаемости таутомерных форм одинаковы. Если сжимаемости обеих форм одинаковы, то величина уменьшения объема характеризует только изменение характера сольватации при энолизации. При этом отрицательные значения Δv характеризуют лучшую сольватацию энольной формы, а положительные — кетонной.

Объяснение хода кривой можно найти в след. предположении. В общем случае равновесия трех форм: кетонной, и цис- и транс-энольной, в полярных, гидрофильных растворителях должна лучше сольватироваться транс-энольная форма, и при наложении давления равновесие должно смещаться в сторону транс-формы. Это связано с тем, что объем сольватного комплекса в этом случае будет меньше суммы объемов растворителя и кетознола, а давление, естественно, будет сдвигать равновесие в сторону меньшего объема (по принципу Ле-Шателье). Наоборот, в менее полярных растворителях относительно лучше сольватируется цис-энольная, или кетонная формы и давление должно сдвигать равновесие в сторону либо кетонной, либо цис-энольной формы — опять таки в направлении меньшего объема.

Ацетоуксусный эфир несомненно имеет наряду с кетонной и цис-энольной формой небольшое количество транс-энольной формы.⁴ Транс-энольная форма должна быть наиболее сильной кислотой, т. е. обладать наибольшим значением термодинамической константы кислотности K_a . Поэтому в любом растворителе ее содержание в равновесии должно быть невелико; оно больше в невилирующих растворителях (вода, метиловый спирт), и меньше в дифференцирующих (ацетон, хлороформ). Однако, она лучше других форм сольватируется гидроксил-содержащими растворителями. Поэтому повышение давления должно смещать равновесие в этих растворителях в сторону энольной (транс-энольной) формы, что мы и наблюдаем в наших опытах ($\Delta v < 0$).

В дифференцирующих, но полярных, растворителях кето-энольное равновесие складывается как равновесие кетонной и цис-энольной формы (т. к. транс-энольной формы, как сильной кислоты в равновесии мало). В этих растворителях давление смещает равновесие в сторону кетонной формы, причем, это смещение тем меньше, чем менее полярен растворитель ($\Delta v > 0$). Это объясняется тем, что кетонная форма лучше сольватируется полярными растворителями, чем цис-энольная. Наконец, в гептане равновесие под давлением не смещается

вовсе, поскольку транс-энольной формы в гептane нет, а кетонная и цис-энольная форма практически не взаимодействуют с растворителем. Равновесие в гептane приближается к равновесию в парах.

Таким образом, применение метода высокого давления дает возможность установить наличие транс-энольной формы в растворах ацетоуксусного эфира, тогда как методами, описанными в предыдущем докладе, это невозможно.

Для кетенолов, имеющих кетонную и только цис-энольную форму (бензоилкамфора, циклогексанонкарбоновый эфир) смещение равновесия под влиянием давления происходит в сторону кетонной формы (рис. 3). Этому соответствуют только положительные значения.

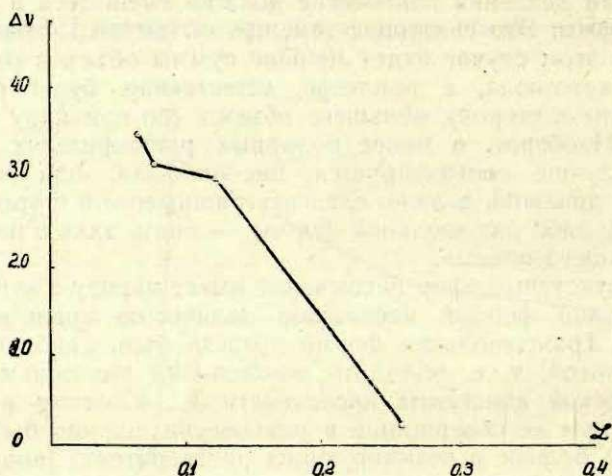
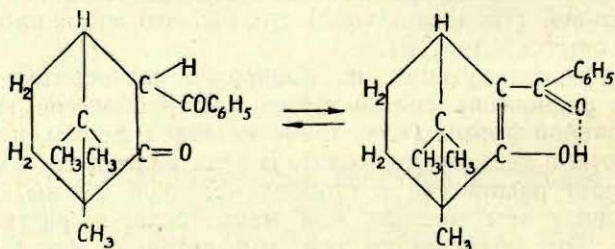


Рис. 3.

Как видно из структурных формул бензоилкамфоры, кетон-



ная форма должна сольватироваться лучше полярными растворителями, поскольку она имеет полярную карбонильную

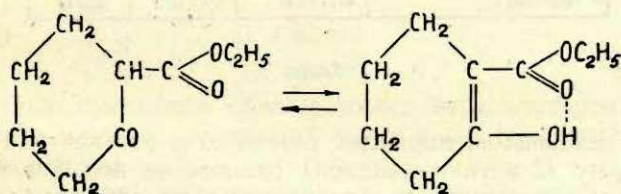
группу, а энольная форма, представляя собой циклическое соединение, за счет внутримолекулярной водородной связи, должна значительно хуже сольватироваться полярными растворителями, чем кетонная форма. Транс-энольная форма здесь невозможна. Поэтому при наложении давления в 3000 и 6000 атм. равновесие смещается в более полярных растворителях сильно, в менее полярных растворителях — слабо, но всегда в сторону кетонной формы. (Табл. 2.)

РАСТВОРИТЕЛЬ	K ₁	K ₃₀₀₀	K ₆₀₀₀	$\Delta V^{мг}/\text{мл}$
1. МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ	0,90	0,59	0,37	+3,44
2. ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ	1,80	1,24	0,82	+2,97
3. АЦЕТАН	0,85	0,58	0,43	+3,11
4. ЭТИЛАЦЕТАТ	1,85	1,47	1,10	1,84
5. ТОЛУОЛ	4,97	4,83	4,44	0,23

Таблица 2.

Действительно, наибольшее изменение объема было в метиловом спирте (кривая 2), затем ацетоне, этиловом спирте, этилацетате и наименьшее — в толуоле.

Такая же картина наблюдалась в случае циклогексанон-карбонowego эфира, представляющего собой также кетоэнол, имеющий кето- и только цис-энольную форму.



Давление в 3000 атм. несколько смещает равновесие в растворах спиртов в сторону уменьшения. Рис. 4., табл. 3. На графике № 3 это выражено спадающей кривой.

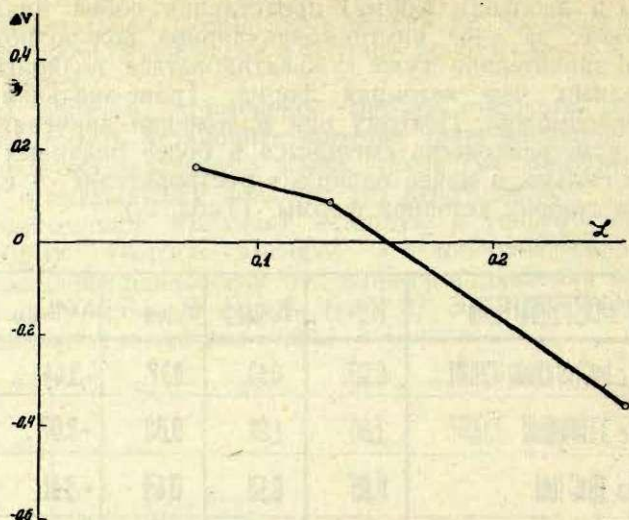


Рис. 4.

РАСТВОРИТЕЛЬ	K_1	K_{300}	$\Delta V_{\text{мл/гмол}}$
1 МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ	0,857	0,708	+0,15
2 ЭТИЛОВЫЙ —	1,543	1,325	+0,09
3 БЕНЗОЛ	2,122	3,420	-0,38

Таблица 3.

Для кетоэнолов, имеющих кетонную и только транс-энольную форму (2-метилиндандион) равновесие под давлением в полярных растворителях смещалось в сторону энольной формы. В метиловом спирте это смещение имело наибольшую величину, в ацетоне меньше и в толуоле еще меньше (табл. 4, рис. 5). Это вполне понятно, так как транс-энольная форма имеет гидроксильную группу и поэтому гидрофильна.

РАСТВОРИТЕЛЬ	K_1	K_{2000}	$\frac{\Delta V^{т/п}}{г/г}$
1. МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ	0,767	2,214	-8,47
2. АЦЕТАН	1,345	2,135	-3,69
3. ТОЛУОЛ	2,131	1,845	+1,15

Таблица 4.

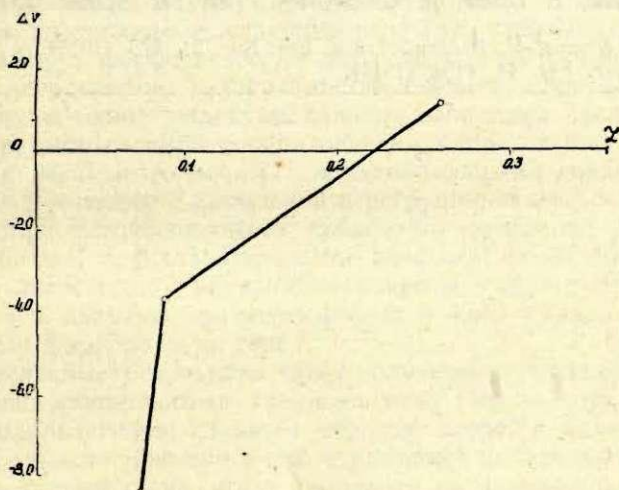


Рис. 5.

Величина изменения объема имеет отрицательное значение. Кривая идет по восходящей линии и целиком помещается ниже оси абсцисс.

Таким образом, экспериментально показано, что при переходе от полярных к неполярным растворителям, у кетоэнолов, имеющих цис- и транс-энольные формы (ацетоуксусный эфир) равновесие под давлением смещается от транс-энольной формы через кетонную к цис-энольной.

У кетоэнолов, имеющих только цис-энольную — в нашем случае бензоилкамфора и циклогексанонкарбонный эфир — равновесие под давлением смещается от кетонной к цис-энольной форме. У кетоэнолов, имеющих только транс-энольную форму, напр. 2-метилиндандион — равновесие под давлением смещается от транс-энольной к кетонной.

Одновременно показано, что в водных и спиртовых растворах ацетоуксусного эфира равновесие под давлением смещается в сторону транс-энольной формы, а не в сторону кетона, как требовала бы теория Арндта, Леве и Гинкока.

Работа производилась под руководством чл. корр. АН СССР М. И. Кабачника.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, ДАН СССР 83, 407. (1952).
2. F. Arndt, L. Loewe, R. Ginkok. Rev. Fac. Sci Istanbul [A], 11, 147, (1946).
3. M. G. Swans, M. Polanyi. Trans. Far. Soc. 31, 875 (1935).
4. L. Knorr. Ber. 44, 1154 (1911).

А. Н. Пудовик и Л. Г. Биктимирова

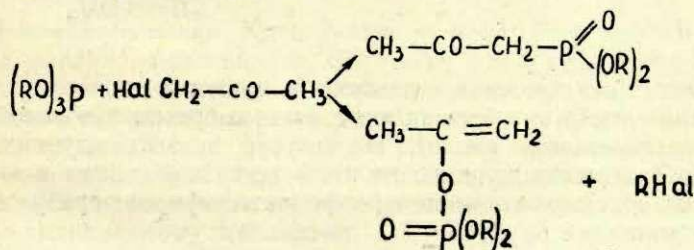
О РЕАКЦИИ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОПРОИЗВОДНЫМИ β-ДИКЕТОНОВ

Арбузовская перегруппировка в настоящее время разработа-
 тана весьма широко и стала важнейшим методом синтеза
 различных производных эфиров фосфиновых кислот.

Методом Арбузовской перегруппировки получают эфиры
 алкил- и арилфосфиновых кислот, фосфиновые эфиры с гете-
 роциклическими радикалами, фосфонкарбоновые кислоты,
 цианфосфиновые эфиры и др.¹

Однако имеется ряд случаев, когда было отмечено ано-
 мальное протекание перегруппировки. Так, например, при дей-
 ствии эфиров фосфористой кислоты на α, β-дигалоидпроизвод-
 ные углеводородов, в большинстве случаев, происходит или
 отщепление одной молекулы галоидоводородной кислоты, или
 обоих атомов галоида с образованием непредельных соедине-
 ний², с несимметрическими галоидаллильными соединениями
 реакции протекают с аллильной перегруппировкой³, в реакциях
 с галоиднитропроизводными происходит окисление фосфитов
 в фосфаты⁴, с β-хлорэтиловыми эфирами фосфористой кис-
 лоты происходит внутримолекулярная перегруппировка⁵,
 реакция с эфирами тритиофосфористой кислоты протекает не
 по атому фосфора, а по сере⁶.

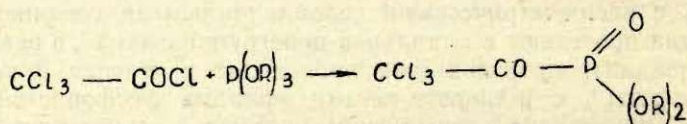
Интересные результаты были получены в последнее время
 с галоидкарбонильными соединениями. Перков⁷ на примере
 α-галоидальдегидов, главным образом хлораля, и независимо
 от него, мы на примере α-галоидкетон⁸ показали, что реак-
 ции их с фосфитами могут протекать не только по арбузов-
 ской перегруппировке, но и аномально с образованием непре-
 дельных эфиров фосфорной кислоты.



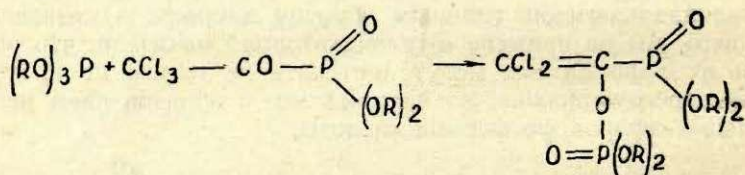
Как нами было установлено, на примере галоацетонов, соотношение образующихся по этим реакциям фосфинового и фосфорного эфиров зависит от температуры проведения реакции, природы и положения галоида в галоидкетоне⁹. Чем ниже температура, при которой проводится реакция, тем в большей степени она протекает по аномальному механизму. При переходе от иод к бром и хлоркетонам также значительно возрастает количество аномального продукта. Переход от первичных к вторичным галоидкетонам сдвигает реакцию в сторону аномального продукта — непредельного фосфорного эфира.

Нами были изучены реакции фосфитов с моно-, ди- и тригалоид-производными ацетона и ацетофенона, метилэтилкетона и циклогексанона¹⁰. Во всех случаях преимущественно или исключительно были получены соответствующие непредельные фосфорные эфиры. Некоторые из них обладают значительным инсектицидным действием.

Реакции фосфитов с галоидангидридами α -галоидзамещенных кислот, как нами было показано, протекают в две фазы. Сначала в реакции участвует хлор хлорангидридной группы и она протекает по схеме арбузовской перегруппировки



а затем вступает в реакцию второй хлор, но реакция идёт уже по аномальному механизму.

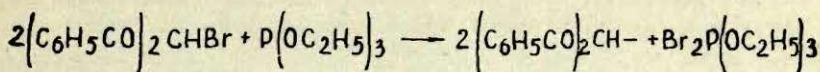


Аналогично протекают реакции и с хлорангидридом хлоруксусной кислоты, бромангидридами α -бромпропионовой и α -бромизомасляной кислот. Но только в этих случаях не удаётся задержать реакцию на промежуточной стадии и выделить галоидпроизводные кетофосфиновых эфиров; сразу образуется конечный продукт.

Аномально протекают реакции фосфитов с α -хлор- и дихлорацетоуксусным эфиром и хлорфосфонацетоном¹¹.

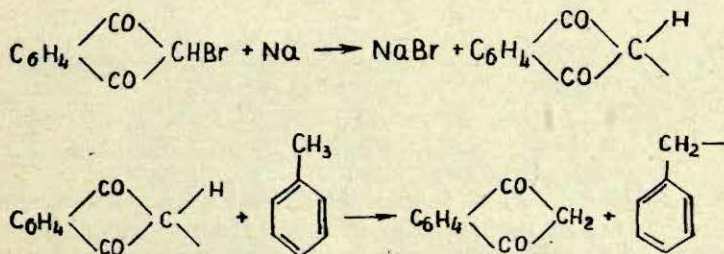
В продолжение и развитие проведенных исследований мы в последнее время изучили ряд реакций фосфитов с хлорпроизводными β -дикарбонильных соединений.

Некоторые аналогичные реакции уже изучались раньше. Так, Б. А. Арбузовым и Богоносцевой в 1953—54 гг. были исследованы реакции дибензоилбромметана, трибензоилбромметана, броминдандиона с триэтилфосфитом¹². Были выделены с выходами 60—70%, соответственно, дибензоилметан, трибензоилметан и индандион. Основным направлением реакции является восстановление галоиддикетонов в дикетоны. Первоначально, по предположению авторов, происходит отщепление брома от бромдикетонов триэтилфосфитом.



Восстановление дибензоилметила до дибензоилметана предполагается за счёт триэтилфосфита.

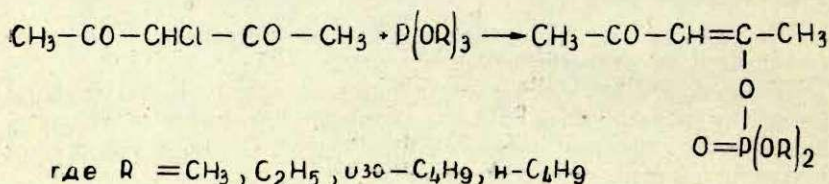
В качестве подтверждения предлагаемой схемы авторы приводят реакцию Na с броминдандионом в среде толуола, при которой также образуется индандион. Водород радикалом индандиона отнимается от толуола.



Немецкие химики Крейтцкамп и Кузер¹³ в краткой заметке, появившейся недавно, отмечают, что в результате реакций хлорбензоилацетона и трибензоилхлорметана с триэтилфосфитом образуются только бензоилацетон и трибензилметан и, что, следовательно, в процессе реакции происходит восстановление хлорзамещенных β -дикетонов в β -дикетоны. Они высказывают предположение, что реакции протекают по свободно-радикальному механизму.

Основываясь на проведенных нами ранее исследованиях реакций эфиров фосфористой кислоты с разнообразными хлорзамещенными кетонами и их производными, мы решили изучить реакции фосфитов с некоторыми хлорпроизводными β-дикетонами: хлор и дихлор-ацетилацетоном, бензоил-ацетоном, дибензоилметаном, диметилциклогександионом. Можно было предполагать, что реакции с хлордикетонами будут в значительно большей степени протекать по установленному нами аномальному механизму, чем соответствующие бром и иодпроизводные, и во всех этих реакциях, в качестве промежуточных или конечных продуктов будут образовываться неопределенные фосфорные эфиры.

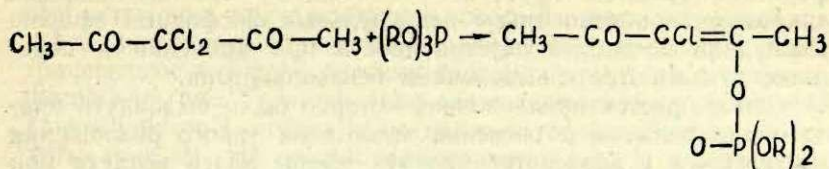
Действительно при действии триметил-, триэтил-, три-изобутил- и три-н-бутилфосфита на хлорацетилацетон во всех случаях с выходами 60—80% были выделены соответствующие изопентенонил-диэтиловые эфиры фосфорной кислоты.



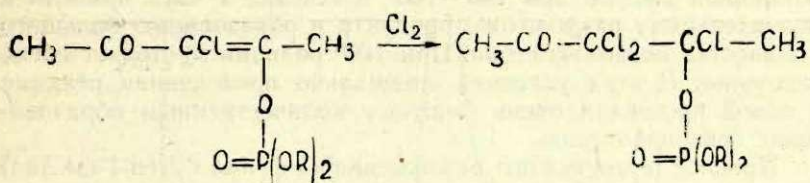
Продуктов, соответствующих нормальному течению реакции, (арбузовская перегруппировка) выделено не было. При переэтерификации изопентенонил-диэтилового эфира фосфорной кислоты с этиловым спиртом, в присутствии этилата натрия, были получены ацетилацетон и триэтилфосфат. При бромировании по Мак-Илинею было подтверждено наличие в изопентенонилдиалкиловых эфирах фосфорной кислоты двойной связи. Эти реакции подтверждают строение полученных продуктов. Интересно, что при хранении этих продуктов они вели себя по разному. Изопентенонилдиметиловый эфир фосфорной кислоты через 2 месяца хранения потемнел и обнаруживал запах ацетилацетона. При его перегонке действительно было выделено некоторое количество ацетилацетона и неизменный продукт. Остальные эфиры остались в течение этого времени без изменения.

Реакции дихлорацетилацетона с триметил-, триэтил-, три-изобутил- и три-н-бутилфосфитами протекают чрезвычайно

энергично и приводят с хорошими выходами к хлоризопентенонилдиметилowym эфирам фосфорной кислоты.



При хлорировании хлоризопентенонилдиэтилового эфира фосфорной кислоты с количественным выходом был получен трихлоризопентанонилдиэтиловый эфир фосфорной кислоты:



Наличие в этих соединениях двойной связи было подтверждено также и реакцией бромирования.

Интересные результаты были получены при проведении реакций фосфитов с хлор- и дихлор-бензоилацетоном. При перегонке продукта реакции хлорбензоилацетона с триэтилфосфитом было получено небольшое количество нижекипящей фракции и I-фенил-бутенонил-диэтиловый эфир фосфорной кислоты в качестве главного продукта. Из нижекипящей фракции при стоянии выпали кристаллы, оказавшиеся бензоилацетоном. Фенилбутенонилдиэтиловый эфир фосфорной кислоты при стоянии в течение 10 дней приобрел темный цвет и специфический запах бензоил-ацетона. При его перегонке действительно было выделено значительное количество бензоилацетона.

При медленной перегонке фенилбутенонилдиэтилового эфира фосфорной кислоты также каждый раз наблюдалось выделение нижекипящей фракции, из которой выкристаллизовывался бензоилацетон.

Аналогичная картина наблюдалась и при проведении реакции хлорбензоилацетона с триметилфосфитом. Только образование бензоилацетона в процессе разгонки и хранения продукта происходило ещё более интенсивно, чем при реакции с триэтилфосфитом.

Таким образом, из проведенных опытов можно было сделать вывод, что реакция хлорбензоилацетона с эфирами фосфористой кислоты протекает отлично от бромпроизводных дикетонов, с образованием непредельных фосфорных эфиров. Последние вследствие неустойчивости при хранении и перегонке разлагаются с выделением бензоилацетона.

Самое простое предложение, которое было выдвинуто вначале для попытки объяснения механизма такого разложения заключалось в воздействии на эти эфиры влаги воздуха при хранении и перегонке. Однако, оказалось, что при хранении эфиров в запаянных ампулах, а также перегонка их без доступа воздуха не предохраняет от разложения. При нагревании фенилбутенонилдиметилового эфира фосфорной кислоты в запаянной ампуле при $150-160^\circ$ в течение 1 часа привело к значительному разложению продукта и образованию большого количества бензоилацетона. При 100° реакция протекает очень медленно. В этих условиях специально проведенная реакция с водой протекала очень быстро с количественным образованием бензоилацетона.

Процесс термического разложения (1-фенил-бутен-1-он-3-ил) диметилового эфира фосфорной кислоты был прослежен и путём определения изменения вязкости реакционной массы в процессе нагревания. Относительная вязкость при нагревании (1-фенилбутен-1-он-3-ил) диметилового эфира фосфорной кислоты при $155-160^\circ$, в запаянном вискозиметре (оба шарика вискозиметра сообщались через воздушную, впаянную в них стеклянную трубку) увеличивается в 2 раза через 5 часов и

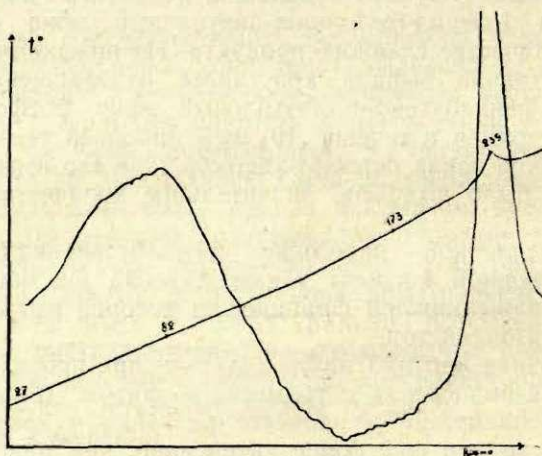


Рис. 1.

в 7 раз через 20 часов. (Измерение вязкости проводилось в термостате при 20° С). При дальнейшем нагревании начинается кристаллизация бензоилаcetона и реакционная масса при остывании превращается в твердый кристаллический продукт, пропитанный темной смолой. Было проведено термографическое изучение реакции бензоилхлорметана с триметилфосфитом (рис. 1) и отдельно снята термограмма разложения (1-фенилбутен-1-он-3-ил)-диметилового эфира фосфорной кислоты (рис. 2). На первой термограмме (рис. 1) зарегистрированы два экзотермических эффекта: первый отвечает реакции триметилфосфита с бензоилхлорметаном, а второй, значительно больший, термическому разложению фосфорного эфира. Последний эффект зарегистрирован и на второй термограмме (рис. 2).

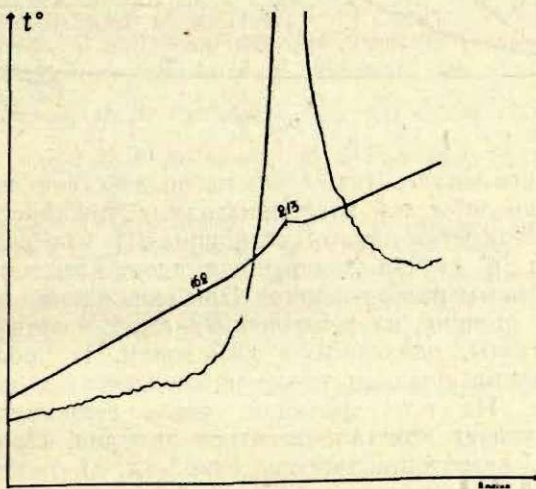
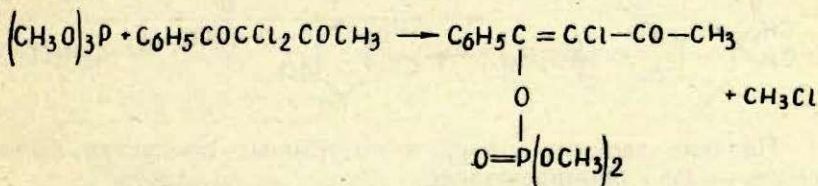


Рис. 2.

Реакция дихлорбензоилаcetона с триметилфосфитом протекает очень энергично и приводит также к непредельному фосфорному эфиру — фенилхлорбутенонил-диметилловому эфиру фосфорной кислоты.



Термограмма его разложения представлена на рис. 3.

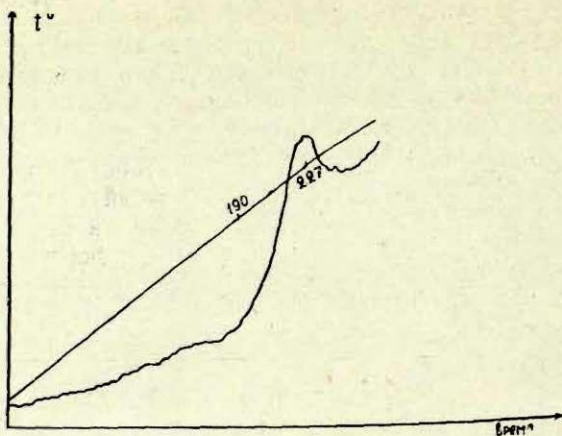
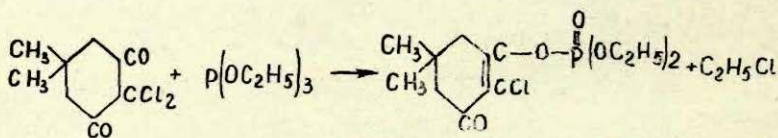


Рис. 3.

Нами проводились также опыты по действию эфиров фосфористой кислоты на хлорпроизводные циклического дикетона — 5,5-диметил-цикло-гександиона-1,3 (димедона).

Реакции в случае монохлордимедона протекают очень легко, с сильным разогреванием. При охлаждении и непродолжительном стоянии из реакционных смесей начинают выпадать кристаллы, оказавшиеся димедоном. В процессе перегонки продуктов реакции также наблюдается их значительное разложение. Из всех фракций, после непродолжительного стояния начинает кристаллизоваться димедон. Продукт реакции — (5,5-диметилциклогексен-1-он-3-ил)-диэтиловый эфир фосфорной кислоты был получен с небольшим выходом и в недостаточно чистом виде. Аналогичные результаты были получены и с дихлордимедоном. При разгонке продуктов реакции было выделено значительное количество хлордимедона и небольшое количество (2-хлор-5,5-диметил-циклогексен-1-он-3-ил)-диэтилового эфира фосфорной кислоты.



Наличие двойных связей в полученных продуктах было подтверждено бромированием.

Механизм разложения полученных нами непредельных фосфорных эфиров пока остаётся ещё не выясненным, можно лишь предполагать, что эти реакции протекают по радикальному механизму. Нам, к сожалению, пока ещё не удалось идентифицировать фосфорсодержащую часть продуктов разложения, что безусловно могло бы дать ценные данные для изучения механизма этих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов. Статья — «Перегруппировка Арбузова» в сборнике «Реакции и методы исследования органических соединений», № 3, стр. 7 (1954).
2. *Cl. Ford, Moore, I. Williams*. I. Chem. Soc. 1947, 1465; Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, ЖОХ, 21, 99 (1951).
3. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 529 стр.
4. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Изв. АН СССР. ОХН, 1947 г., стр. 535.
5. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР. ОХН, 1946, стр. 403, 516.
6. М. И. Кабачник, А. Ф. Дивинский, В. В. Сидоренко. ДАН СССР, 60, 999 (1948).
7. *W. Perkow*. Chem. Ber., 87, 755 (1954).
8. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева. ДАН СССР, 101, 889 (1955).
9. А. Н. Пудовик, В. П. Аверьянова, ЖОХ, 26: 1426 (1956).
10. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 25, 2173 (1955); А. Н. Пудовик, Л. Г. Салехова, ЖОХ, 26, 1431 (1956).
11. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 26, 2238 (1956).
12. Б. А. Арбузов, Н. П. Богоносцева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, стр. 837.
13. *N. Kreuzkamp, H. Kuser*, Naturwissenschaften. 42, 415 (1955).

Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева

ОБ АНАЛОГИЧНОМ ПОВЕДЕНИИ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ β -ДИСУЛЬФОНОВ И β -ДИКЕТОНОВ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ

При изучении взаимодействия диэтилфосфористого натрия и триэтилфосфита с некоторыми галоидопроизводными¹ нами было выяснено, что галоидопроизводные β -дикетоннов ведут себя отлично от остальных галоидопроизводных.

Галоидопроизводные β -дикетоннов в этих реакциях восстанавливаются.

Впервые с реакцией восстановления галоидопроизводных β -дикетоннов при взаимодействии их с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом нам пришлось столкнуться в 1946 г.

Изучая реакцию дибензоилбромметана с диэтилфосфористым натрием, неожиданно для нас с хорошим выходом получился дибензоилметан. То же самое повторилось с триэтилфосфитом.

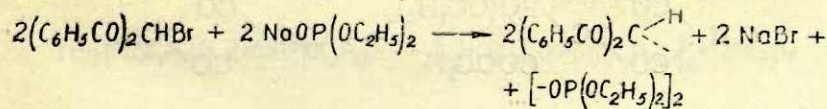
Позднее Креуцкамп подтвердил наши результаты с дибензоилхлорметаном².

Последняя реакция проходит очень энергично, при нагревании реакционной смеси до 80°, при чем происходило восстановление до дибензоилметана.

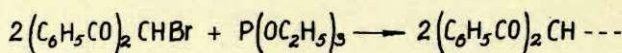
Подобным же образом вели себя в реакциях трибензоилбромметан, броминдандион; натриевое производное эфира индандионкарбоновой кислоты вело себя подобным образом при взаимодействии ее с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты.

Нам казалось наиболее вероятным объяснить эти реакции с точки зрения радикального механизма.

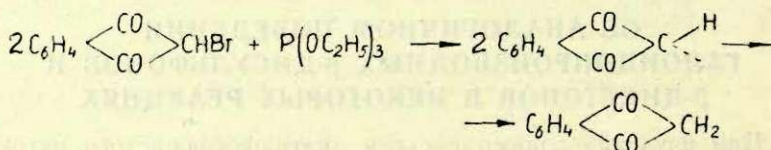
При взаимодействии дибензоилбромметана с диэтилфосфористым натрием образуется свободный радикал дибензоилметил, который дальше восстанавливается до дибензоилметана:



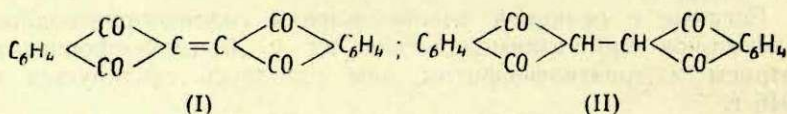
При взаимодействии с триэтилфосфитом также образуется радикал дибензоилметил, переходящий затем в дибензоилметан:



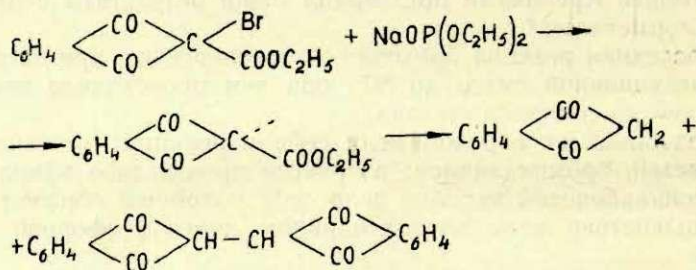
Реакцию с броминдандионом можно представить:



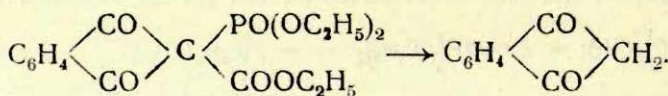
С диэтилфосфористым натрием реакция идет сложнее и кроме индандиона были выделены в небольшом количестве продукты, отвечающие дифталилэтэну (I) и дифталилэтэну (II):



При взаимодействии этилового эфира броминдандиона с диэтилфосфористым натрием выделен индандион и также немного дифталилэтэна:

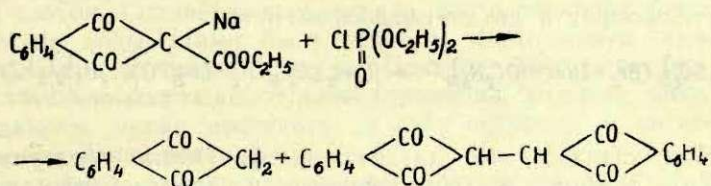


Не исключена возможность, что первоначально образовался промежуточный продукт, который затем распался с образованием индандиона:

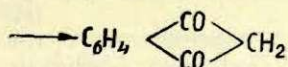
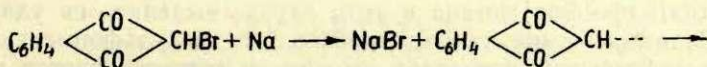
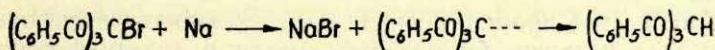
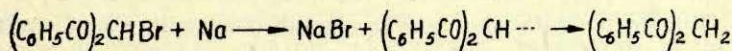


Фосфорсодержащих эфиров в наших опытах мы не выделяли.

Взаимодействие натриевого производного эфира индан-дионкарбоновой кислоты с хлорангидридом диэтилфосфорной кислоты также приводит к образованию индандиона и дифталилэтана:



Опыты с металлическим натрием дополнительно подкрепляют предположение, что изученные нами реакции протекают по радикальному механизму:



Позднее оказалось, что аналогично ведут себя и галоидо-производные β -дисульфонов.

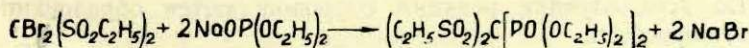
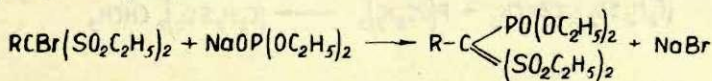
В реакциях с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом были исследованы следующие галоидопроизводные β -дисульфонов:

диэтилсульфондибромметан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CBr}_2$;

диэтилсульфондихлорметан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CCl}_2$;

диэтилсульфонметилбромметан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CBrCH}_3$.

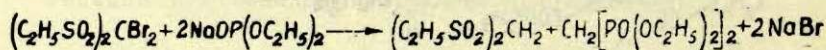
Предполагалось получить эфиры фосфиновых кислот следующего строения:



но вместо них были получены соответствующие дисульфонметаны.

Эфиры первого типа позднее нами были получены, но уже другими методами³.

При взаимодействии диэтилфосфористого натрия с дибромдиэтилсульфонметаном был выделен диэтилсульфонметан, триэтилфосфат и ди(диэтилфосфон)метан:



Нам казалось, что ди(диэтилфосфон)метан образуется в момент реакции из образовавшегося диэтилсульфонметана при взаимодействии его с диэтилфосфористым натрием:

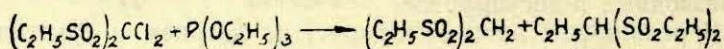


Однако, специально поставленные опыты этого не подтвердили.

Аналогично прошла реакция и с дихлордиэтилсульфонметаном: был получен диэтилсульфонметан и триэтилфосфат, но ди(диэтилфосфон)метана в этом случае выделить не удалось.

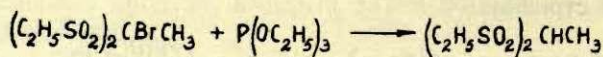
Взаимодействие галоидопроизводных дисульфонметанов с триэтилфосфитом протекает сложнее и сопровождается реакциями алкилирования.

Так, при реакции дихлордиэтилсульфонметана с триэтилфосфитом были выделены диэтилсульфонметан и этил(ди)этилсульфонметан:



Подобные же продукты были получены в реакции с дибромдиэтилсульфонметаном. Алкилирующим агентом, вероятно, является триэтилфосфит.

В случае метилбромдиэтилсульфонметана с триэтилфосфитом был выделен только метилдиэтилсульфонметан



Во всех случаях реакции сопровождаются образованием триэтилфосфата.

Механизм реакций между галоидопроизводными β -дисульфононов и β -дикетоннов с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом далеко не ясен.

Поэтому реакции даются здесь не в виде уравнений, а в виде схем.

Эти реакции протекают также хорошо и при замене воздуха азотом. Создаётся впечатление, что в реакциях участвует молекула воды. Нами были приняты меры, чтобы оградить эти реакции от влаги воздуха. Поэтому мало вероятно, что окислительно-восстановительные процессы, которые здесь наблюдаются, могли протекать за счёт водорода и кислорода воды или влаги воздуха.

Возможно, что восстановление происходит за счёт водорода растворителя, но это предположение требует дальнейшего экспериментального подтверждения.

Несомненным фактом остаётся наличие окислительно-восстановительных процессов, которые в конечном итоге приводят к восстановлению галоидопроизводных β -дикетоннов и β -дисульфононов при взаимодействии их с диэтилфосфористым натрием и триэтилфосфитом. Продуктом окисления является триэтилфосфат, неоднократно выделенный в этих реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 837 (1954).
2. N. Kreuzkamp, Naturwissenschaften 42, 415 (1955).
3. Б. А. Арбузов и Н. П. Богоносцева, «Синтезы некоторых фосфонсульфидов и фосфонсульфононов». Статья печатается в «Журнал общей химии».

М. М. Шемякин

НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ТАУТОМЕРИИ

Двойственная (множественная) реакционная способность соединений, обычно трактуемая как результат таутомерных превращений, получила в последние годы новое освещение в работах А. Н. Несмеянова и М. И. Кабачника. Эти исследователи справедливо считают, что явление двойственной (множественной) реакционной способности может быть вызвано не только таутомерными превращениями, но и процессами, связанными с перенесением реакционного центра во время реакции. Такой взгляд представляется в настоящее время достаточно обоснованным и его дополнительное обсуждение является излишним.

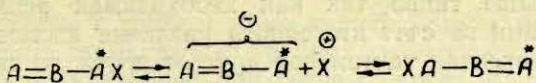
Однако дело обстоит гораздо сложнее, когда речь заходит о применении этих представлений к каждому конкретному случаю, поскольку в настоящее время мы не имеем возможности теоретически предсказывать, какие типы соединений и в каких условиях способны к таутомерным превращениям, а у каких соединений может иметь место перенесение реакционного центра. Поэтому каждый раз необходимо решать вопрос о причине двойственной реакционной способности соединений экспериментальным путем, доказывая с должной степенью строгости присутствие или отсутствие второй таутомерной формы. Здесь следует считаться с тем, что не только процессы, связанные с перенесением реакционного центра, но часто и таутомерные превращения возникают лишь в результате воздействия реагентов и реакционной среды. Следовательно, если под действием определенных реагентов в определенных условиях наблюдается образование производных или продуктов превращений, отвечающих двум формам, то в этих же или близких к ним условиях следует доказывать наличие или отсутствие второй таутомерной формы*. С другой сто-

* Если, конечно, эта форма не была обнаружена и в более мягких условиях.

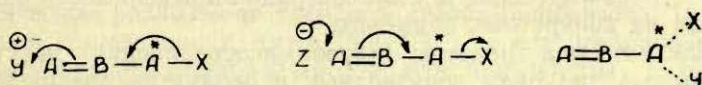
роны, по изложенным выше причинам, при выяснении такого рода вопросов далеко не всегда можно пользоваться химическими приемами доказательства и им следует предпочитать физические методы исследования. На это, однако, иногда не обращают должного внимания, объясняя двойственную реакционную способность соединений перенесением реакционного центра во время реакции без предварительного строгого доказательства отсутствия второй таутомерной формы. Дело обстоит особенно трудно в случае сильно смещенных таутомерных равновесий, когда должны применяться чрезвычайно чувствительные аналитические приемы, так как здесь бывает необходимо показать отсутствие или присутствие одной из таутомерных форм при её концентрации порядка 10^{-6} — 10^{-8} мол. л⁻¹. При таких условиях многие приемы и методы требуют специального контроля или становятся вообще ненадежными (например, спектроскопические). Поэтому пока лишь в очень немногих случаях можно считать безупречно доказанным, что двойственная реакционная способность действительно была обусловлена перенесением реакционного центра, а не таутомерными превращениями.

Поскольку в настоящее время химики располагают лишь немногими частными приемами, позволяющими убедительно отвечать на такого рода вопросы, нами было обращено внимание на те возможности, которые могут возникнуть при использовании для этих целей меченых соединений. Обсуждение этих возможностей позволило нам недавно предложить новый метод, с помощью которого можно в ряде случаев однозначно решать вопрос о том, является ли двойственная реакционная способность соединения результатом таутомерии или перенесения реакционного центра.

Суть этого метода, применимого к симметрично построенным молекулам, содержащим системы типа $A = B - AX$ (где B равно или не равно A), заключается в следующем. У изучаемого соединения один из крайних атомов A метится соответствующим изотопом, затем с этим соединением осуществляются самые разнообразные реакции (не менее 3—4), при которых могла бы проявиться двойственная реакционная способность соединения, и, наконец, у каждого из крайних атомов A , содержащихся в полученных производных или продуктах превращений, определяется изотопный состав. Достаточно очевидно, что в случае таутомерии после любых осуществленных реакций изотопный состав крайних атомов A должен быть найден всегда одинаковым, так как ионотропные превращения совершенно симметричной системы всегда будут полностью нивелировать оба атома A .



В случае же перенесения реакционного центра (или непосредственного замещения атома X по бимолекулярному механизму) изотопный состав крайних атомов A будет найден после осуществленных превращений всегда различным; он будет изменяться в зависимости от характера действующего реагента и условий реакции, поскольку в этом случае неравновесными будут как действующие реагенты, так и взаимодействующие с ними атомы A, из которых один связан, а другой не связан с атомом X.



Существенно, что предлагаемый метод может быть использован не только для решения вопроса о причине двойственной реакционной способности многих типов соединений, но и для изучения таутомерных превращений. Этот метод позволяет легко определить у ряда систем, склонных к таутомерии, их подвижность, а также и те наиболее мягкие условия, при которых у них возможно возникновение таутомерных превращений.

Следует отметить, что наш метод имеет ряд принципиальных преимуществ по сравнению с ранее известными методами (в частности, так называемыми методами симметрии, расщепления и замещения). Во-первых, этот метод, основанный на определении изотопного состава у крайних атомов таутомерной системы, а не на определении концентрации таутомерных форм или продуктов их превращений, значительно более чувствителен, чем все методы, построенные на последнем принципе. Во-вторых, по той же причине новый метод позволяет пользоваться химическими приемами исследования без опасения, что они могут исказить действительную картину (в большинстве прежних методов такую опасность нельзя исключить полностью; см. выше). В третьих, предлагаемый метод дает возможность выяснять причину двойственной реакционной способности непосредственно в момент реакции, а не в условиях, лишь в той или иной мере сходных с условиями изучаемой реакции, как это имело место в большинстве прежних исследований. Наконец, наш метод позволяет впервые начать изучение симметрично замещенных таутомерных систем ука-

занных выше типов, так как необходимая асимметрия создается нами за счет изотопного различия атомов (как известно, для отличия таутомеров друг от друга до сих пор было необходимо вводить в такого рода молекулы различные заместители, что делало недостаточно строгими выводы о подвижности и положении равновесия этих систем).

Описанный метод был применен в нашей лаборатории (В. И. Майминд, Э. Гомес и другие сотрудники) для изучения ряда систем, а именно: триазеновой $—N=N—NH—$, метиленазаметинового $—CH_2—N=CH—$, амидинной

$—N=C—NH—$, трехуглеродной системы $>C=C—CH<$ и др. Из этих систем в настоящее время нами наиболее изучена триазеновая система, результаты исследования которой рассматриваются ниже для иллюстрации применимости нашего метода на конкретных примерах.

Как известно, триазены (диазааминосоединения) могут образовывать два ряда производных и продуктов превращений, но сами они известны только в одной форме, что было установлено на значительном числе несимметрично замещенных триазенов общего типа $R_1N=N—NHR_2$, подвергавшихся различным превращениям. Однако эти исследования не дали ответа на вопрос о том, каково строение таких триазенов (где находится атом водорода триазеновой группировки) и каковы причины их двойственной реакционной способности — обусловлена ли последняя перенесением реакционного центра или таутомерней. Оставался открытым и вопрос о степени подвижности триазеновой системы (высказывалось, например, мнение, что её подвижность должна быть невелика) и о влиянии на неё различных факторов (среды, катализаторов, реагентов).

Для решения этих вопросов мы выбрали в качестве основного объекта исследований простейший ароматический триазен — диазааминобензол, меченый N^{15} по одному из крайних атомов азота, а для контрольных опытов еще и диазааминобензол, меченый N^{15} по среднему атому азота. Синтез первого из этих меченых диазааминобензолов был осуществлен исходя из фталимида- N^{15} , через антраниловую- N^{15} кислоту и анилин- N^{15} , который быстро добавляется к забуференному диазораствору (рН 4,4—7,6), полученному из немеченых анилина и нитрита натрия. Меченый диазааминобензол получается в этих условиях достаточно чистым, требуя лишь 1—2 перекристаллизаций из метилового спирта или изооктана. В аналогичных условиях был синтезирован и 2- N^{15} -диазааминобензол, причем исходным меченым соединением в данном случае был $NaN^{15}O_2$.

бы выравнивание исходной метки, т. е. каждый из этих атомов содержит по 50% метки.

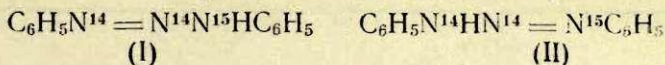
Совершенно те же результаты были получены при разложении диазоаминобензола, меченого по одному из крайних атомов азота, до N_2 и анилина (схема 2). Это разложение было проведено нагреванием с соляной кислотой, а также чисто термическим путем. Выделившийся N_2 был непосредственно подвергнут изотопному анализу, тогда как полученный анилин был сначала превращен в диазосоединение (немеченым нитритом), разложенное затем в присутствии полухлористой меди до N_2 . Во всех случаях полученный N_2 содержал 25% исходной метки и, следовательно, изотопный состав крайних атомов азота диазоаминобензола должен быть одинаковым.

Та же картина наблюдалась и при действии на диазоаминобензол, меченый по одному из крайних атомов азота, дифенилкетеном (схема 3). Полученное ацильное производное было разложено (нагреванием со спиртом или уксусной кислотой, а также чисто термически) до N_2 и дифенилацетанилида, который был затем гидролизован до анилина, подвергнутого диазотированию (немеченым нитритом) с последующим разложением диазосоединения до N_2 . Оба образца N_2 содержали 25% исходной метки, откуда вытекает, что и в данном случае у крайних атомов азота диазоаминобензола происходит выравнивание изотопного состава.

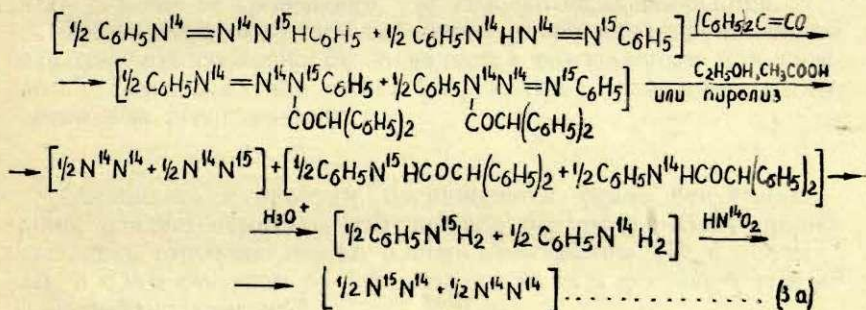
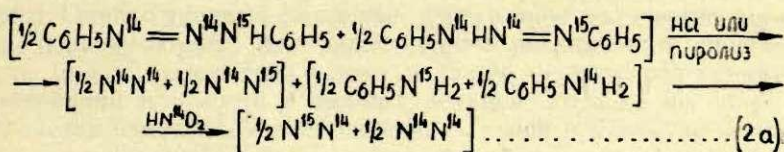
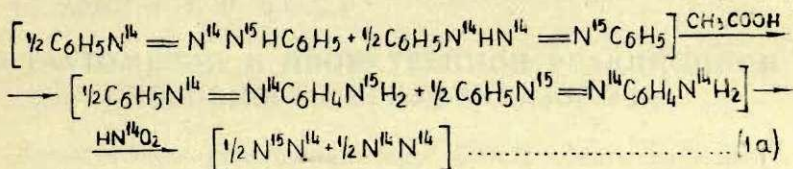
Наконец, следует отметить, что изложенные результаты получаются независимо от значения рН среды (в пределах 4,4—7,6), при котором происходит синтез меченого диазоаминобензола.

Сопоставление всех приведенных выше данных позволяет прийти к выводу, что обнаруженный нами одинаковый изотопный состав крайних атомов азота меченого диазоаминобензола несомненно является результатом таутомерных превращений этого соединения. Однако, эти превращения не всегда могут происходить в процессе осуществления описанных реакций, так как некоторые из них практически полностью исключают возможность возникновения таутомерии (например, термическое разложение твердого диазоаминобензола). Очевидно триазеновая система обладает настолько высокой подвижностью, что таутомерия возникает еще в момент образования диазоаминобензола из диазосоединения и анилина, причем независимо от величины рН реакционного раствора (в указанных выше пределах). Следовательно, выделенный в кристаллическом состоянии меченый диазоаминобензол фактически представляет собой равномолекулярную смесь двух изотопных изомеров

(I) и (II), а не соединение (I), как это можно было бы думать на основании пути его синтеза (см. выше).



Отсюда, изученные нами реакции (1) — (3) должны быть изображены приведенными ниже схемами (1a) — (3a).



Проведенные исследования интересны в том отношении, что они впервые позволили 1) экспериментально обнаружить существование триазена в двух таутомерных формах (I и II), 2) показать очень высокую подвижность триазеновой системы и 3) доказать, что двойственная реакционная способность диазоаминобензола не связана с перенесением реакционного центра во время реакций.

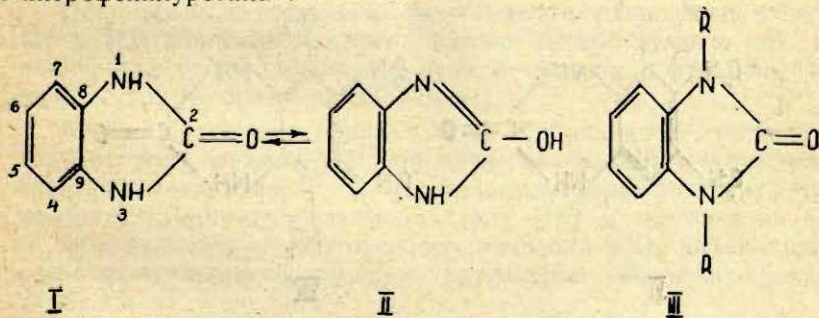
Л. С. Эфрос и А. В. Ельцов

О ТАУТОМЕРИИ И ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНЗИМИДАЗОЛОНА

Двойственная реакционная способность соединений, имеющих сопряженную систему связей, расценивалась ранее как безусловное доказательство наличия таутомерии или псевдомерии. Однако теперь накопилось достаточное количество данных, показывающих, что двойственная реакционная способность может вызываться также и таким перераспределением электронной плотности в момент реакции, которое не сопровождается изменением расположения атомов в молекуле вещества — так называемым переносом реакционного центра¹. При этом на направление реакции большое влияние могут оказывать условия ее проведения, что нередко недооценивается.

Таким образом, ответ на вопрос о причинах двойственной реакционной способности не является однозначным и в каждом отдельном случае может быть получен лишь в результате детальных исследований.

Обращаясь к работам, посвященным химии бензимидазольона, следует отметить, что вначале бензимидазолону приписывалось строение только *o*-фениленмочевины (I) в соответствии с его синтезом из *o*-фенилендиамина и фосгена², или из *o*-нитрофенилуретана³.

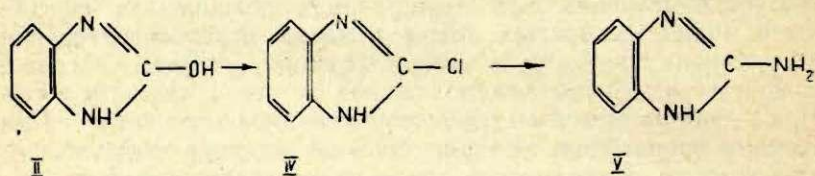


Подобного же взгляда придерживался и Ниментовский, основываясь на отсутствии у этого соединения цветной реакции с хлорным железом и на малой основности этого вещества⁴.

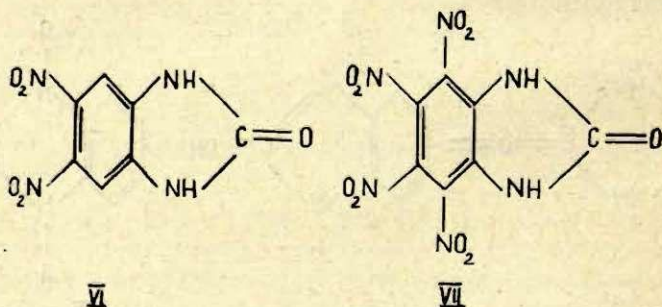
Действие хлористого бензоила в водно-щелочной среде⁵, нагревание с уксусным ангидридом⁶, обработка формальдегидом⁷ равно как и изученное нами метилирование бензимидазолон диметилсульфатом⁸, приводит к получению N,N'-дизамещенных (III).

С другой стороны, известен ряд фактов, которые интерпретировались⁹ как доказательство существования второго таутомера бензимидазолон: 2-оксибензимидазола (II).

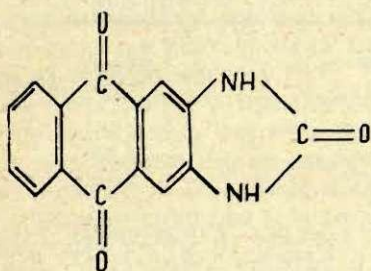
Так, бензимидазолон растворяется в щелочах, при обработке хлорокисью фосфора образует 2-хлорбензимидазол¹⁰ (IV), при действии на который аммиака или аминов получают 2-аминопроизводные (V).



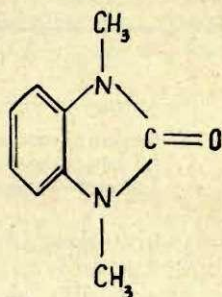
Все производные бензимидазола характерно ведут себя при реакции нитрования¹¹, образуя 5,6-динитропроизводные, содержащие орто-расположенные нитро-группы. Точно также, но со значительно большей легкостью в эту реакцию вступает бензимидазолон⁹, давая соединение (VI), в которое, как нами было показано¹², можно в более жестких условиях ввести еще две нитрогруппы и получить вначале рядовое три-, а затем и тетранитропроизводное (VII).



Из числа производных бензимидазола в реакцию Фриделя-Крафтса со фталевым ангидридом способны вступать только соединения, содержащие в положении 2 активный заместитель первого рода, например, диметиламиногруппу. Бензимидазолон также реагирует со фталевым ангидридом, образуя после замыкания кольца 2, 3-имидазолоноантрахинон (VIII) ⁸.



VIII



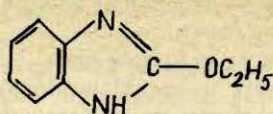
IX

Таким образом, при обработке POCl_3 , при нитровании и при реакции со фталевым ангидридом бензимидазолон ведет себя как производное бензимидазола, содержащее в положении 2 активный заместитель первого рода, т. е. 2-оксипбензимидазол.

В противоречии с таким выводом, однако, находятся наши наблюдения ^{8, 12} о том, что обе последние реакции проходят с такой же легкостью и с образованием аналогично построенных продуктов, если вместо бензимидазолон взять не способное к таутомерии его 1,3-диметильное производное (IX).

Обращаясь к состоянию таутомерного равновесия между (I) и (II) формами бензимидазолон, можно думать, что это равновесие очень сильно смещено в сторону о-фениленмочевинной формы бензимидазолон (I).

Как в общем виде показал М. И. Кабачник ^{13, 14}, состояние таутомерного равновесия определяется кислотно-основными свойствами таутомеров. Нами были измерены константы основности 1,3-диметилбензимидазолон (IX) и синтезированного по Зандмейеру ¹⁵ 2-этоксипбензимидазола (X), являющихся «фиксированными формами» таутомеров бензимидазолон (таблица 1).



X

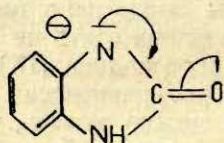
Таблица 1

Соединение	$pK_{\text{осн.}}$
Бензимидазолон	11,56
1,3-диметилбензимидазолон	11,46
2-этоксibenзимидазол	9,62

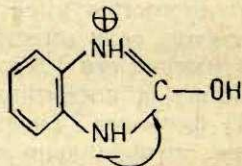
Необходимо отметить, что константы основности таутомерных форм бензимидазолонна: о-фениленмочевины (I) и 2-оксибензимидазола (II), повидимому, должны отличаться друг от друга заметно больше, чем (IX) и (X).

При такой разности в основностях (I) и (II), таутомерное равновесие должно быть смещено в сторону мало диссоциированной о-фениленмочевины (I); 2-оксибензимидазол (II) в этом равновесии участвует, повидимому, лишь в очень малых количествах.

В связи со всем изложенным мы пришли к выводу о том, что двойственная реакционная способность бензимидазолонна объясняется не его таутомерией, а амфотерным характером этого соединения и его способностью, в зависимости от условий, вступать в реакцию в недиссоциированной форме (I) или в виде аниона (XI) и катиона (XII).



XI



XII

При этом мы предположили также, что при образовании катиона из бензимидазолонна протон присоединяется не к азоту (т. к. в этом случае должно было бы нарушаться сопряжение), а к карбонильному кислороду (I) с переносом положительного заряда на атом азота имидазольного кольца, как это показано в формуле катиона (XII).

Это допущение полностью объясняет отмечавшееся выше сходство в реакционной способности бензимидазолна и 1,3-диметилбензимидазолна, в кислой среде, с одной стороны, и производных бензимидазола содержащих в положении 2 активный заместитель первого рода, с другой, так как их катионы должны иметь очень близкое строение.

Мы решили проверить правильность этих предположений, для чего занялись изучением ультрафиолетовых спектров поглощения бензимидазолна, 1,3-диметилбензимидазолна и 2-этоксibenзимидазола при различной кислотности среды, применяя в качестве растворителя метиловый спирт и концентрированную серную кислоту¹⁶. *

Как известно¹⁷⁻²⁶, бензимидазольные производные дают характерные кривые поглощения. Обычно в пределах 270—280 $m\mu$ эти кривые имеют два резких максимума и один минимум, которые в зависимости от строения соединения могут быть несколько смещены в коротковолновую или длинноволновую области спектра. В нейтральном метаноле (рис. 1) 2-этоксibenзимидазол, как и следовало ожидать, дал адсорбционную кривую, свойственную бензимидазольным производным, в то время как кривые поглощения бензимидазолна^{16, 19} и 1,3-диметилбензимидазолна не обнаруживают тонкой структуры и дают только один максимум поглощения при 280 $m\mu$.

Полное сходство спектральных кривых бензимидазолна и 1,3-диметилбензимидазолна в нейтральном метаноле и их резкое отличие от спектров поглощения бензимидазольных соединений, подтверждает, что в обычных условиях таутомерное равновесие бензимидазолна сильно смещено в сторону ортофениленмочевины.

В кислых растворах в случае 2-этоксibenзимидазола и бензимидазола характер поглощения также не меняется, но в связи с солеобразованием экстремальные значения кривых сдвинуты в область более коротких волн, что особенно резко сказывается в концентрированной серной кислоте (рис. 2).

Интересные изменения в поглощении при понижении pH раствора наблюдаются у бензимидазолна и 1,3-диметилбензимидазолна. Наряду с тенденцией перемещения большинства экстремумов поглощения в ультрафиолетовую область, их кривые заметно меняют свой характер и в концентрированной серной кислоте делаются совершенно аналогичными кривым бензимидазольных соединений (рис. 2).

* Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 в кварцевых кюветах при концентрациях растворов от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г моль/литр и толщине слоя от 1 до 5 мм.

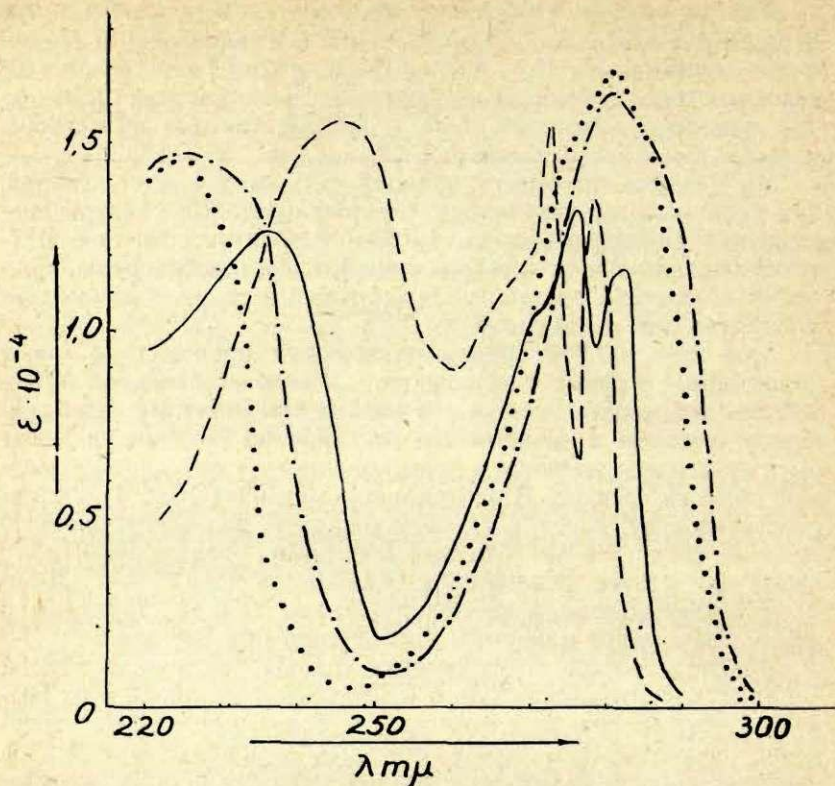


Рис. 1. Спектры поглощения в метиловом спирте.

- бензимидазол
- 2-этоксимидазол
- бензимидазолон
- · - · - · 1,3-диметилбензимидазолон

Изложенное свидетельствует в пользу того, что бензимидазолон и 1,3-диметилбензимидазолон, солеобразуя в сильно-кислых средах, присоединяют протон к кислороду с переносом положительного заряда на атом азота гетерокольца и образованием катионов (XII), содержащих во втором положении оксигруппу. Очевидно этим, а не таутомерией и объясняется сходство реакционной способности производных бензимидазола и бензимидазолонна в сильно кислой среде.

Ранее одним из нас было показано, что нарушение вырав-

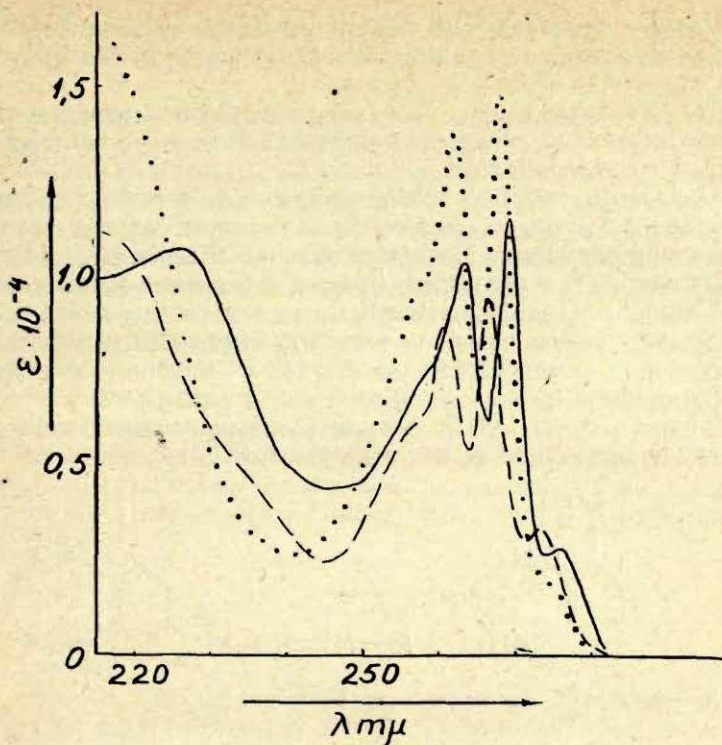


Рис. 2. Спектры поглощения в концентрированной серной кислоте ($d = 1,84$).

- 2-этоксibenzimidазол
- бенzимидазолон
- 1,3-диметилбенzимидазолон

ненности простых и двойных связей в бензольном ядре подобных катионов такое же, как в молекуле нафталина¹¹.

Однако, в нейтральной среде бензimidазолон существует в о-фениленмочевинной форме и стало быть, его гетерокольцо отличается от имидазольного. В связи с этим казалось интересным изучить влияние имидазолонового кольца в нейтральной среде на конденсированное с ним бензольное и попытаться установить характер деформации электронного облака в последнем.

Для этого мы занялись исследованием химических свойств изомерных 4 и 5-аминопроизводных как бенzимидазолонa, так и его 1,3-диметильного аналога. Последние представляют немалый интерес, поскольку сходство в их реакционной спо-

способности с производными неметилированного бензимидазола могло служить еще одним доказательством о-фениленмочевинной структуры бензимидазола.

Необходимые амины были получены нами восстановлением соответствующих нитропроизводных оловом в концентрированной соляной кислоте.

Оказалось, что 4-аминобензимидазолон и его 1,3-диметильный аналог гораздо менее основны, чем соответствующие 5-аминопроизводные. Подобное отличие в основных свойствах наблюдалось и в ряду изомерных 4 и 5-аминобензимидазолов. (таблица 2). Однако, аминобензимидазолы и аминобензимидазолон совершенно по-разному взаимодействуют с солями диазония. 4-аминобензимидазол гладко вступает в реакцию азосочетания и образует азокрасители с азогруппой у седьмого углеродного атома (XIII); 5-аминобензимидазол не сочетается и образует лишь диазоаминосоединение (XIV).

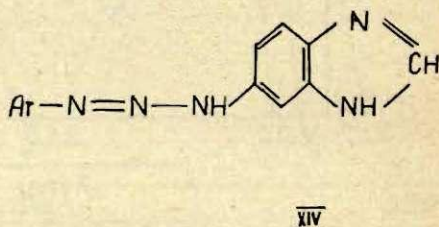
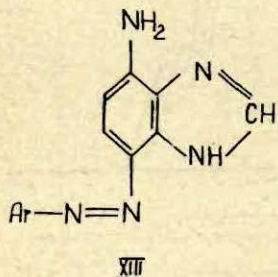


Таблица 2

Соединение	РКосн.*)
4-аминобензимидазолон	10,76
5-аминобензимидазолон	9,00
4-амино-1,3-диметилбензимидазолон	10,94
5-амино-1,3-диметилбензимидазолон	9,11

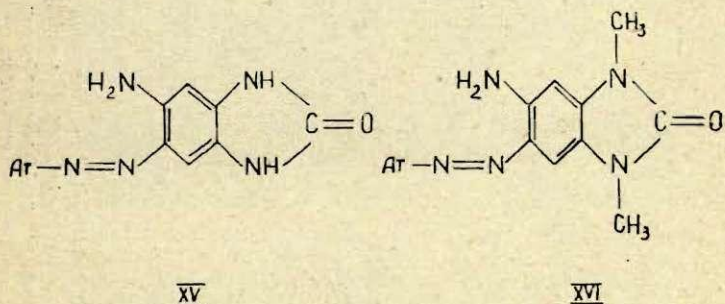
Синтезированные изомерные 4 и 5-аминобензимидазолон ведут себя как раз наоборот: 5-аминобензимидазолон и его 1,3-диметильный аналог легко вступают в реакцию азосочетания с диазотированным анилином, тогда как 4-аминопроизводные

* Здесь и в предыдущих случаях константы основности измерялись на ламповом потенциометре ЛП-4 со стеклянным электродом по pH в точке полуэквивалентности при 18°.

сочетаются лишь с диазотированными *p*-нитроанилином, а с менее активными диазосоставляющими дают диазоаминосоединения.

Очень важно было выяснить, в какое положение молекулы проходит азосочетание 5-аминобензимидазолон. Азокраситель, полученный сочетанием 5-аминобензимидазолон с диазотированным анилином, был восстановлен оловом в соляной кислоте и смесь продуктов восстановления обрабатывалась водным раствором бисульфитного производного фенантренхинона. Выделившийся фенантразин после перекристаллизации по своему спектру поглощения в концентрированной серной кислоте оказался идентичным фенантразину, полученному из 5,6-диаминобензимидазолон^{9, 27}. В случае красителя из 5-амино-1,3-диметилбензимидазолон и диазотированного анилина мы получили такие же результаты (рис. 3)*.

Таким образом, азосочетание 5-аминобензимидазолон и его 1,3-диметильного производного проходит к 6-му углеродному атому с образованием азокрасителей (XV) и (XVI) соответственно.



Тожественное химическое поведение аминопроизводных как незамещенного бензимидазолон, так и его 1,3-диметильного аналога свидетельствует об одинаковом влиянии гетероколец этих соединений на конденсированные с ними бензольные ядра, и следовательно, об одинаковом строении самих гетероколец, как это было показано другими методами.

Обнаруженные факты позволяют предполагать, что в 5-аминобензимидазолоне, так же как и в его 1,3-диметильном производном существует нарушение выравненности простых и

* Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4 в завычивающихся кварцевых кюветах при толщине слоя 0,5 см и концентрации растворов от $2 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ г/л.

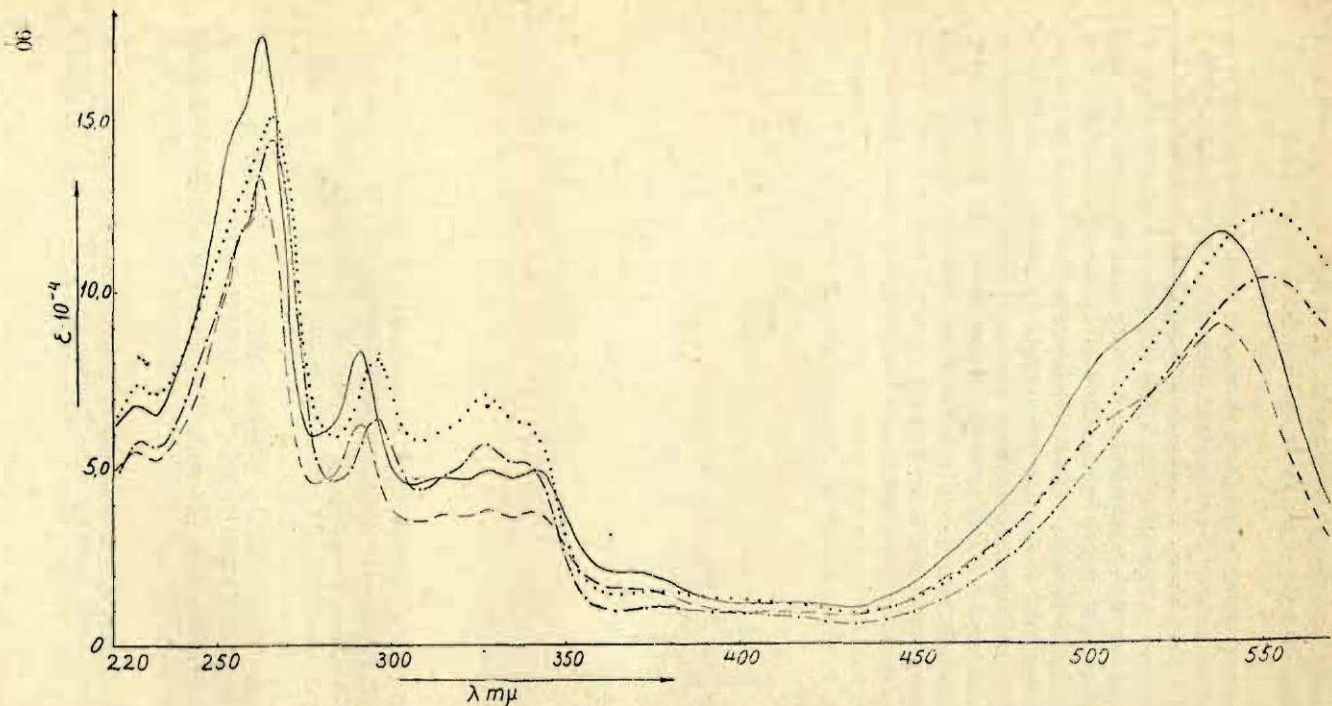


Рис. 3. Спектры поглощения фенантразинов в концентрированной серной кислоте ($d = 1,84$).

- фенантразин из 5,6-диаминобензимидазолана
- фенантразин из 5-амино-6-фенилазобензимидазолана
- · - · - · фенантразин из 5,6-диамино-1,3-диметилбензимидазолана
- фенантразин из 5-амино-6-фенилазо-1,3-диметилбензимидазолана.

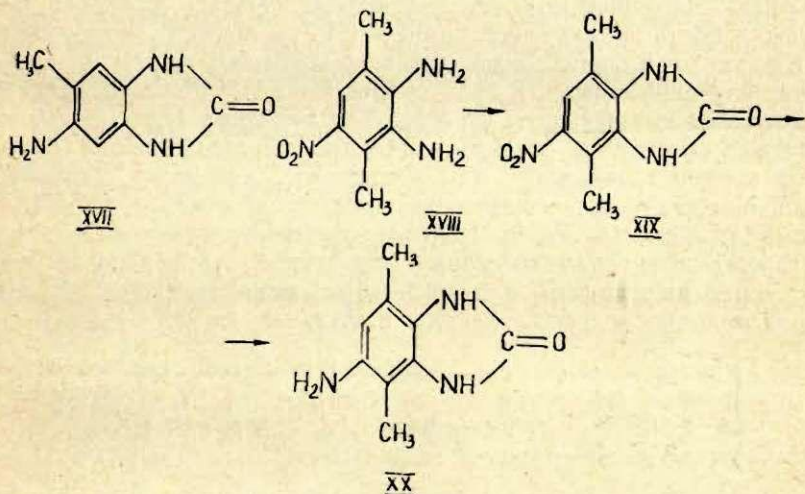
двойных связей бензольного ядра, причем двоевязанность между 5 и 6 углеродными атомами сильно увеличена.

Следует думать, что и в бензольном ядре незамещенного бензимидазола имеется подобная деформация электронного облака, так как в противном случае трудно было бы объяснить разницу в реакционной способности 5-аминобензимидазола и 5-аминобензимидазола.

Для того, чтобы судить о степени этой деформации, мы решили синтезировать два аминобензимидазола, в одном из которых положение 6, а в другом положение 4 были бы блокированы метильными группами, и проследить, как эти вещества будут взаимодействовать с солями диазония.

Из описанного ранее²⁸ 6-метил-5-нитробензимидазола мы получили 5-амино-6-метилбензимидазол (XVII), который не вступал в реакцию азосочетания ни с одним из испытанных нами диазосоединений, вплоть до п-нитрофенилдиазония и единственным продуктом реакции было диазоаминосоединение.

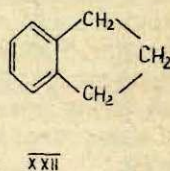
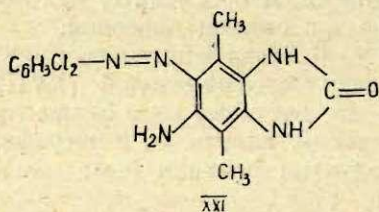
В качестве амина, в котором блокирован четвертый углеродный атом, был использован 5-амино-4,7-диметилбензимидазол (XX), синтезированный по обычной схеме:



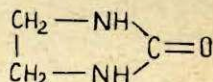
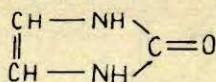
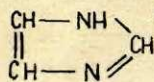
Исходный 1,2-диамино-3,6-диметил-4-нитробензол (XVIII) был ранее получен Фрисом и Нолем восстановлением 2,4-динитро-3,6-диметилбензазида²⁹. У этих авторов имеется указание, что тот же диамин может быть синтезирован частичным восстановлением 2,4-динитро-3,6-диметиланилина³⁰.

Этим последним способом мы и воспользовались, проведя восстановление сернистым натрием в спиртовой среде. Сплавление диамина (XVIII) с мочевиной проходит очень гладко и в случае достаточно чистого (XVIII) полученное нитросоединение (XIX) может быть восстановлено без очистки перекристаллизацией.

Как мы и ожидали, 5-амино-4,7-диметилбензимидазолон (XX) легко вступает в реакцию азосочетания с диазотированным анилином и 2,5-дихлоранилином; последний азокраситель был очищен и проанализирован (XXI).



Эти факты свидетельствуют в пользу нашего предположения о деформации электронного облака бензольного ядра бензимидазолон по типу гидридена (XXII). Учитывая желательность привлечения, кроме чисто химических экспериментов, также и физико-химических, как это было сделано в случае изучения «эффекта Миллса-Никсона»^{31 32 33}, мы не считаем этот наш вывод окончательным. Тем не менее, если мы правы, можно попытаться объяснить влияние имидазолонного кольца на конденсированное с ним бензольное. Для этого целесообразно сопоставить химические свойства имидазола (XXIII) и имидазолон (XXIV)³⁴. Первое соединение отличается ярко выраженным ароматическим характером, тогда как второе склонно переходить в производные имидазолидона (XXV), присоединяя водород, галоиды и т. д.



Наличие системы 6 π-электронов у имидазола (XXIII) и отсутствие таковой у имидазолон (XXIV) приводит к тому, что эти гетероциклы по-разному влияют на конденсированные с ними бензольные ядра. Имидазолон, стремясь принять бо-

лее стабильную структуру имидазолидона (XXV), в бензпроизводных «выталкивает» π -электроны связи 8—9 в бензольное ядро, что и приводит к обнаруженному нарушению выравнимости связей в бензольном кольце бензимидазола.

Имидазол же стремится сохранить свою ароматическую структуру, что сказывается в «нафталиноподобной» деформации электронного облака бензольного ядра бензимидазола.

ВЫВОДЫ

Чисто химические исследования показывают, что в нейтральной среде бензимидазолон существует преимущественно в форме о-фениленмочевины и имидазолоновое кольцо деформирует электронное облако бензольного ядра таким образом, что двоевязанность между 5—6 углеродными атомами сильно возрастает.

В прототропных средах бензимидазолон солеобразует, присоединяя протон к карбонильному кислороду с возникновением положительного заряда на атомах азота. Этот катион является одновременно солью имидовой формы бензимидазола. Такое солеобразование резко изменяет направление деформации электронного облака конденсированного бензольного ядра, значительно уменьшая электронную плотность связи 5—6.

Изложенное показывает, что двойственная реакционная способность бензимидазола объясняется не таутомерией, а его амфотерными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
2. Hartmann. Ber. **23**, 1046 (1890).
3. Rudolf. Ber. **12**, 1296 (1879).
4. Niementowski. Ber. **43**, 3015 (1910).
5. Heller. J. pr. Ch. **111**, 1 (1925).
6. Elbs. J. pr. Ch. **83**, 21 (1911).
7. Monti, Venturi. Ch. Abst. **42**, 1261 (1948).
8. Л. С. Эфрос, Б. А. Порай-Кошиц, С. Г. Фарбенштейн. ЖОХ **23**, 1691 (1953).
9. О. Кум, Л. Ратнер. Ber. **45**, 3245 (1912).
10. Manuelli, Recchi. Zbl. **71**, II, 1207 (1900).
11. Л. С. Эфрос, ЖОХ, **22**, 1008 (1952).
12. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов. ЖОХ, **27**, 127 (1957).
13. М. И. Кабачник. ДАН, **83**, 407 (1952).
14. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе. ДАН, **91** 833 (1953).
15. Sandmeyer. Ber. **19**, 2650 (1886).
16. Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов. ЖОХ, **27**, 684 (1957).
17. Englisch и др. I. Am. Ch. Soc. **67**, 295 (1945).

18. *Behagel, Scheider*. Ber. **69**, 88 (1936).
19. *Steck u др.* J. Am. Ch. Soc. **70**, 3406 (1948).
20. *Glitz*. Bull. Soc. chim. **3**, 511 (1936).
21. *Wiegand, Merkel*. A. **550**, 175 (1942).
22. *Huebner u др.* J. Biol. Ch. **159**, 503 (1945).
23. *Van der Went*. Rec. trav. Chim. **67**, 45 (1948).
24. *Beaven u др.* J. Pharm. Pharmacol. **1**, 957 (1949).
25. *Beaven u др.* J. Pharm. Pharmacol. **2**, 944 (1950).
26. *Mangini*. Ch. Abs. **47**, 4737 (1953).
27. *James, Turner*. J. Ch. Soc. **1950**, 1515.
28. *Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов*. ЖОХ. **27**, вып. 9-10 (1957).
29. *Fries, Noll*. A. **389**, 374 (1912).
30. *Noelling, Geismann*. Ber. **19**, 145 (1886).
31. *Mills, Nixon*. I. Ch. Soc. **1930**, 2510.
32. *Fieser, Lothrop*. I. Am. Ch. Soc. **58**, 2050 (1936).
33. *W. Hückel*. Theoretische Grundlagen der org. Chemie. т. 2 1954 стр. 616.
34. *Hoffman*. Imidazole and its derivatives. London. 1953. стр. 16, 17, 60—77, 111—124.

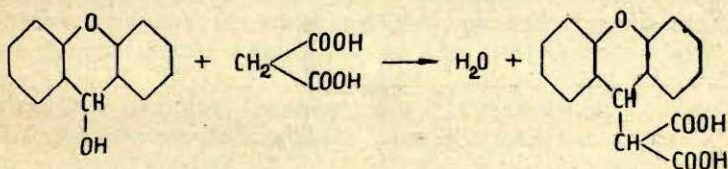
О. Ф. Гинзбург

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРИЛКАРБИНОЛОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ АТОМЫ

Как известно подвижные водородные атомы в метильных и метиленовых группах могут быть весьма легко замещены различными органическими радикалами. К подобного рода превращениям принадлежат, в частности, конденсации, происходящие между веществами, содержащими подвижные водородные атомы в метильных и метиленовых группах и арилкарбинолами. Впервые реакции, протекающие по уравнению:



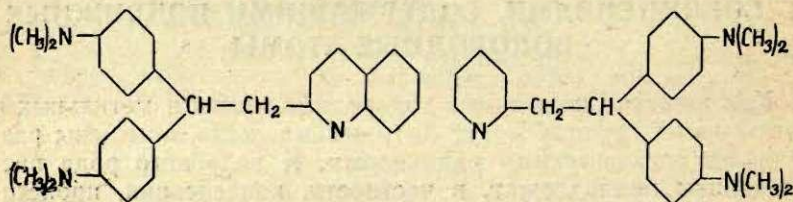
были описаны Фосом еще в начале текущего века¹. Так, например, Фос установил, что если ксантгидрол нагревать на водяной бане с малоновой кислотой в присутствии ледяной уксусной кислоты, то происходит образование ксантилмалоновой кислоты²:



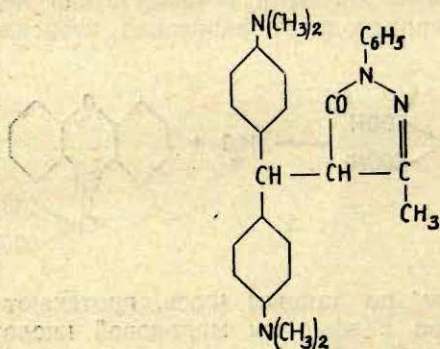
Аналогичным образом, по данным Фоса, протекают конденсации арилкарбинолов с эфирами малоновой кислоты, а также с циануксусной кислотой, эфирами циануксусной кислоты, ацетоуксусным эфиром, бензоилуксусным эфиром, ацетилацетоном и бензоилацетоном³⁻¹⁰. Кроме ксантгидрола для проведения конденсаций с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы в метиленовых группах, Фос

использовал трифенилкарбинол, п-метоксифенил- α -нафтилкарбинол, 4-диметиламинобензигидрол, гидрол Михлера и некоторые другие арилкарбинолы. При этом Фос отметил, что из числа изученных им арилкарбинолов наиболее активно в реакцию с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы, вступает гидрол Михлера.

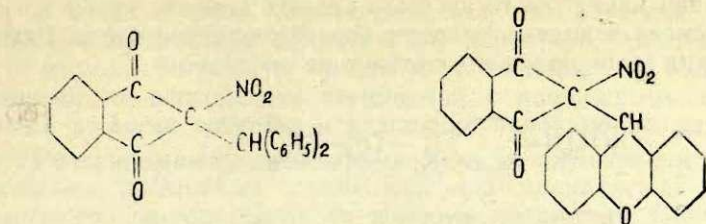
В 1926 г. Гумфри показал¹¹, что в среде ледяной уксусной кислоты или в присутствии хлористого цинка гидрол Михлера вступает в конденсацию с хинальдином и α -пиколином и при этом образуются следующие продукты:



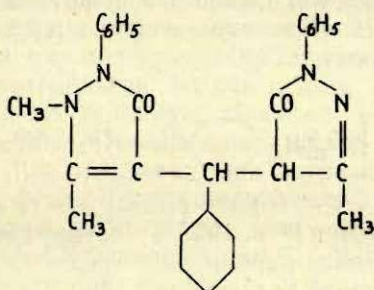
Далее Гумфри установил, что в отличие от самих оснований, галоидалкильные производные последних вступают в реакцию с гидролом Михлера в спиртовой среде в отсутствие каких-либо кислых катализаторов. В 1944 г. Кельштат провел конденсацию гидрола Михлера с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5¹² в среде ледяной уксусной кислоты и получил бис-(п-диметиламинофенил) - (1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан.



В 1948 г. Г. Я. Ванг и его сотрудники установили, что бензигрол вступает в реакцию с 2-нитроиндандионом-(1,3) с образованием 2-нитро-2-дифенилметил-индандионона-(1,3)^{13, 14}.



Несколько позже Г. Я. Ванагом и его учениками было показано, что аналогичным образом происходит конденсация 2-нитроиндандиона-(1,3) и с ксантгидролом, приводящая к образованию 2-нитро-2-ксантил-индандиона-(1,3)¹⁵. Нами, в 1949 г., путем сплавления антипирил-фенил-карбинола * с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 был получен антипирил-фенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан¹⁶:

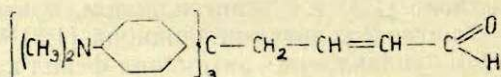
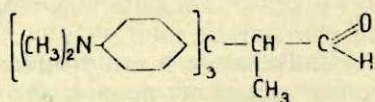
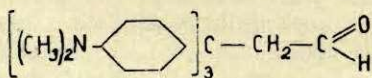


Из сопоставления строения арилкарбинолов и их метиловых эфиров следует, что подвижность гидроксильных и метоксильных групп в этих соединениях практически должна быть одинакова. В пользу подобного утверждения свидетельствует, например, равенство констант диссоциации бис-(*p*-диметиламинофенил)-фенил-карбинола и его метилового эфира в нитробензоле. Поэтому метиловые эфиры арилкарбинолов вступают в реакцию конденсации с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы столь же легко, как и сами арилкарбинолы.

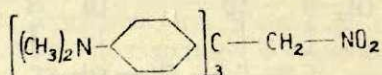
В 1951 г. А. Н. Несмеянов и его сотрудники осуществили конденсацию трис-(*p*-диметиламинофенил)-карбинола и его метилового эфира с уксусным альдегидом, пропионовым альдегидом и кротоновым альдегидом. Реакции эти проводились в

* Отстаток антипирина, образующийся в результате отрыва атома водорода от 4 углеродного атома, мы впредь будем называть антипирил.

отсутствии каких бы то ни было кислых агентов, путем нагревания смеси исходных веществ при температуре около 100°¹⁷. При этом были получены следующие соединения:

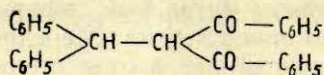


Кроме того, нагревая раствор метилового эфира трис-(*p*-диметиламинофенил)-карбинола и нитрометана в абсолютном бензоле, А. Н. Несмеянов получил β,β,β-трис-(*p*-диметиламинофенил)-нитроэтан.



Буртон и Чиземан¹⁸ в 1953 г. осуществили конденсацию трис-(*p*-метоксифенил)-карбинола также с нитрометаном, причем в результате конденсации был получен β,β,β-трис-(*p*-метоксифенил)-нитроэтан.

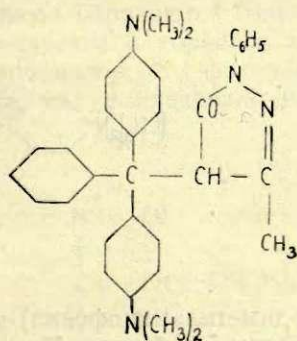
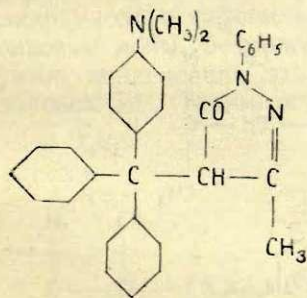
В том же году Л. Залукаев описал конденсацию дибензоилметана с бензгидролом в ледяной уксусной кислоте в присутствии нескольких капель серной кислоты. Реакция эта происходит при комнатной температуре, причем продукт конденсации образуется с количественным выходом¹⁹.

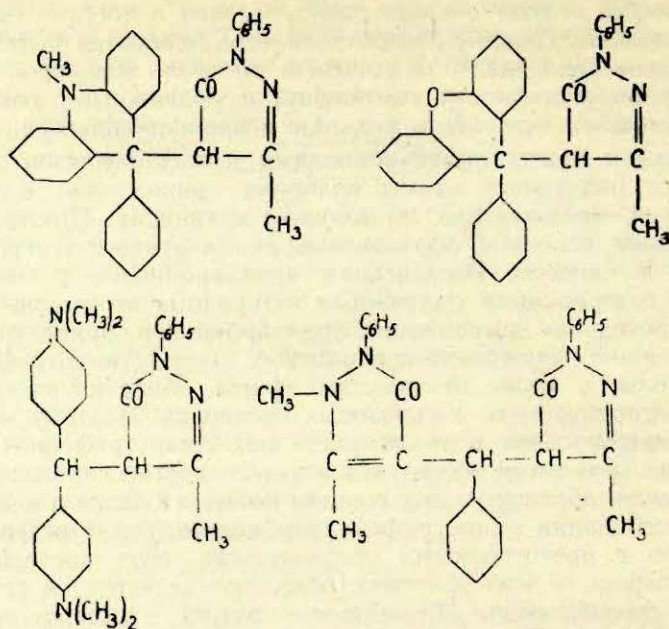


Таким образом, приведенные данные показывают, что реакции конденсации, сопровождающиеся возникновением новых углерод-углеродных связей, могут протекать между различными арилкарбинолами и соединениями, содержащими подвижные водородные атомы в метильных, метиленовых, а также метиновых группах.

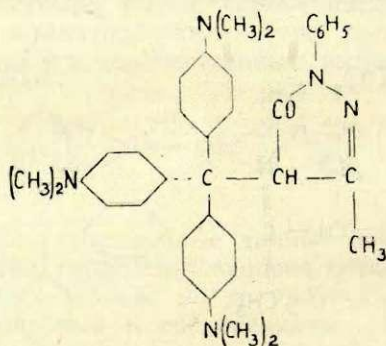
В связи с этим следует заметить, что к тестам, предложенным А. Е. Порай-Кошицем для характеристики подвижности атомов водорода²⁰, может быть добавлен еще один, основанный на способности соединений с подвижными водородными атомами вступать в реакцию с арилкарбинолами.

Реакции между арилкарбинолами и соединениями, содержащими подвижные атомы водорода принадлежат к числу процессов, протекающих по ионному механизму. Поэтому необходимым условием образования новых углерод-углеродных связей в процессе конденсации арилкарбинолов с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы, является предварительная диссоциация арилкарбинолов, приводящая к образованию сопряженно-карбониевых ионов. Аминотрифенилкарбинолы, а также их простые эфиры, обладают способностью диссоциировать в спиртовых растворах. Поэтому можно было ожидать, что в таких растворах аминотрифенилкарбинолы, их метиловые эфиры, а также все другие карбинольные соединения, константы диссоциации которых близки к константам диссоциации аминотрифенилкарбинолов, будут вступать в реакцию с прототропными соединениями, если последние в свою очередь, в этих условиях, обладают достаточной реакционной способностью. Проведенные опыты подтвердили это предположение. Так, например, при нагревании в среде метилового спирта 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с бис-(*p*-диметиламинофенил)-фенилкарбинолом, его метиловым эфиром, 4-диметиламинотрифенилкарбинолом²¹, 9-фенил-9-окси-10-метил-9, 10-дигидроакридином²², 9-фенил-ксантгидролом²³, антипирил-фенилкарбинолом образуются соответствующие продукты конденсации, которые благодаря плохой растворимости в метиловом спирте выпадают в осадок. Ниже приведены формулы полученных таким образом соединений.



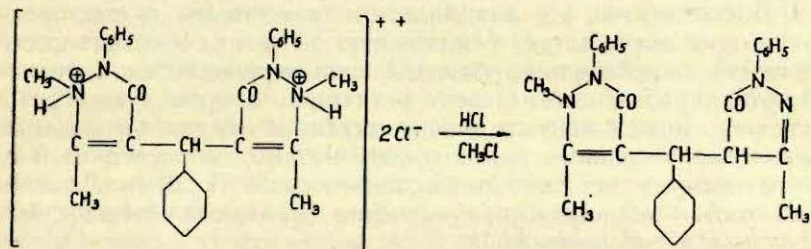


Следует отметить, что при нагревании смеси трис-(*p*-диметиламинофенил)-карбинола или его метилового эфира с 1-фенил-3-метил-пиразолоном-5 в метиловом спирте образуется лишь весьма интенсивно окрашенный в цвет кристаллического фиолетового раствор, из которого однако осадить трис-(*p*-диметиламинофенил) - (1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан не удалось. Последний был получен при проведении конденсации



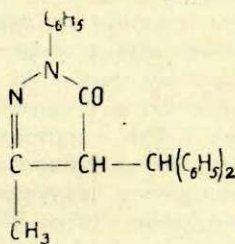
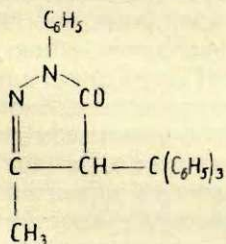
трис-(*p*-диметиламинофенил)-карбинола с 1-фенил-3-метил-пиразолоном-5 в бензоле²².

Описанный выше антипирил-фенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан может быть получен не только путем конденсации антипирил-фенил-карбинола с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, но и в результате термического разложения двусолянокислой соли диантипирил-фенил-метана ¹⁶, которое происходит по уравнению:



Возможность получения антипирил-фенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)метана как из двусолянокислой соли диантипирил-фенил-метана, так и путем конденсации антипирил-фенил-карбинола с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, является одним из весьма веских доказательств в пользу того, что в результате реакции между антипирил-фенил-карбинолом и 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, а следовательно и при конденсации последнего с другими арилкарбинолами, новая химическая связь возникает с участием четвертого углеродного атома пиразолонового кольца, а не каким-либо иным образом.

В отличие от перечисленных выше арилкарбинолов, ни трифенилкарбинол, ни дифенилкарбинол, благодаря своей малой основности, в реакцию с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 в среде метилового спирта не вступают. Однако, например, в ледяной уксусной кислоте, то-есть в условиях, в которых из трифенилкарбинола и дифенилкарбинола образуются сопряженно-карбониевые ионы, возможно получение с хорошим выходом продуктов конденсации этих карбинолов с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 ²². Таким образом, как и следовало ожидать,



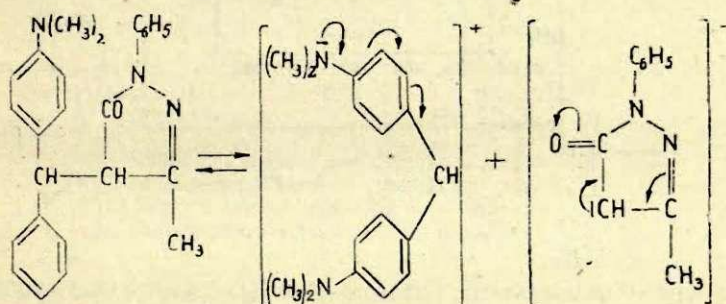
различие в основности арилкарбинолов проявляется не только при превращении этих соединений в солеобразные вещества, но также при проведении процессов, приводящих к возникновению из карбинольных соединений новых, ковалентно-построенных веществ, в результате замены гидроксильных групп другими остатками.

Поскольку не все карбинольные соединения в спиртовых растворах могут вступать в реакцию с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, способность карбинолов конденсироваться с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 в среде метилового спирта, в некоторых случаях, может явиться весьма удобным тестом на подвижность гидроксильных групп в карбинольных соединениях. Со всем недавно тест этот был использован Э. Д. Венус-Даниловой и А. Фабрицым при изучении 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5²⁴.

Еще в начале текущего века Фос установил, что некоторые продукты конденсации арилкарбинолов с веществами, содержащими подвижные водородные атомы, легко разлагаются при обработке уксусной кислотой^{3, 9}, причем разложение, протекающее по ионному механизму, сопровождается разрывом углерод-углеродной связи между остатком арилкарбинола и прототропного соединения. Факты, указывающие на возможность разрыва углерод-углеродных связей по ионному механизму в присутствии кислот или оснований, были установлены еще до работ Фоса, а затем по этому вопросу был накоплен большой экспериментальный и теоретический материал, который изложен в работах М. М. Шемякина²⁵⁻²⁹, А. Н. Несмеянова^{17, 30}, В. Ф. Лаврушина³¹⁻³³ и других исследователей³⁴⁻⁴³.

В 1941 г. М. М. Шемякин и И. А. Редькин показали, что чем сильнее поляризована простая углерод-углеродная связь, тем она легче подвергается распаду, сопровождающемуся образованием ионов²⁵. Из сопоставления строения арилкарбинолов и продуктов их конденсации с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, следует, что углерод-углеродная связь между остатком арилкарбинола и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 должна быть тем сильнее поляризована, а следовательно и менее прочна, чем больше константа ионизации арилкарбинола, принимавшего участие в ее образовании. Полученные нами данные полностью подтверждают справедливость подобного представления. Так, например, дифенил-п-диметиламинофенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан, а также все другие вещества, полученные в результате конденсации 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с арилкарбинолами, константы диссоциации которых больше чем у 4-диметиламинотрифенилкар-

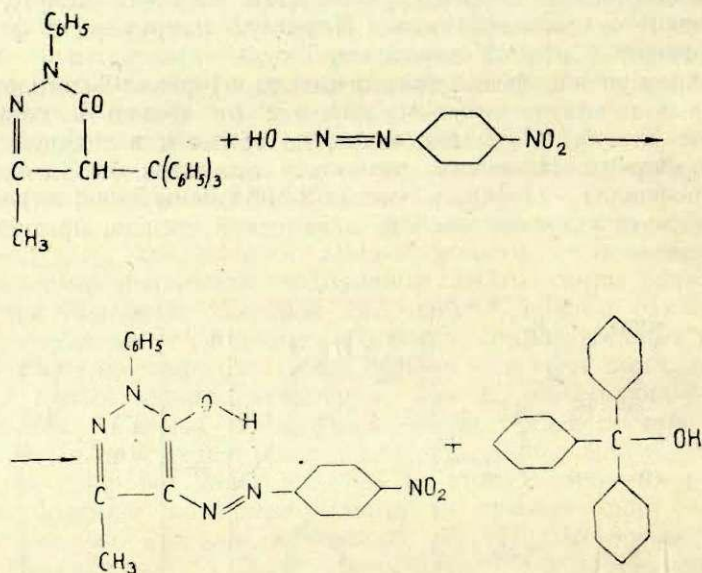
бинола, под влиянием уксусной кислоты подвергаются ацидолизу, сопровождающемуся разрывом углерод-углеродных связей. В то же время 9-фенил-9-(1'-фенил-3'-метил-2'-пиразолин-5'-он-4'-ил)-ксантен, трифенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метан и ряд других соединений, полученных из 1-фенил-3-метилпиразолона-5 и арилкарбинолов, обладающих основностью, значительно меньшей, чем у 4-диметиламинотрифенилкарбинола, ацидолизу в ледяной уксусной кислоте, практически не подвергаются. Поэтому, например, 9-фенил-9-(1'-фенил-3'-метил-2'-пиразолин-5'-он-4'-ил)-ксантен может быть получен из фенил-ксантогидрола и 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с количественным выходом не только в спиртовой среде, как было указано выше, но также и в ледяной уксусной кислоте. Напротив, поскольку ацидолиз бис-(п-диметиламинофенил) - (1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана в ледяной уксусной кислоте в заметной степени протекает по уравнению:



получение этого соединения из гидрола Михлера и 1-фенил-3-метилпиразолона-5, лучше вести в метиловом спирте, чем в ледяной уксусной кислоте. Следует заметить, что возможность разложения и образования бис-(п-диметиламинофенил)-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана в уксуснокислых растворах свидетельствует в пользу предположения о наличии в таких растворах равновесия между диссоциированной и недиссоциированной частями этого соединения.

Продукты конденсации арилкарбинолов с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5 обладают кислыми свойствами. Так, например, соединения эти растворяются в щелочных водно-спиртовых растворах, из которых они могут быть выделены при осторожном подкислении. Подобно соединениям дипиразолонил-арил-

метанового ряда⁴⁴, продукты конденсации 1-фенил-3-метил-пиразолона-5 с арилкарбинолами вступают в реакцию с диазосоединениями, причем взаимодействие это сопровождается образованием пиразолонового азокрасителя и арилкарбинола. Так, например, реакция между 1-фенил-3-метил-4-трифенилметил-пиразолоном-5 и п-нитродиазобензолом протекает по уравнению:



Следует заметить, что процесс азосочетания происходит как в щелочной среде, так и в среде ледяной уксусной кислоты^{22, 23}.

Интересные данные были получены нами при изучении нитробензольных растворов 1-фенил-3-метил-4-(п-диметиламинотрифенилметил)-пиразолона-5 и других продуктов конденсации 1-фенил-3-метилпиразолона-5 с арилкарбинолами, константы диссоциации которых больше чем у 4-диметиламинотрифенилкарбинола. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры поглощения иодистоводородной соли малахитового зеленого и бис-(п-диметиламинофенил)-фенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана в нитробензоле (соединение 1). Сравнение кривых поглощения показывает их идентичность. Так как окраска раствора малахитового зеленого обусловлена присутствием в растворе катиона красителя,

то в нитробензольном растворе бис-(*p*-диметиламинофенил)-фенил-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана имеются такие же катионы. Таким образом в нитробензольных

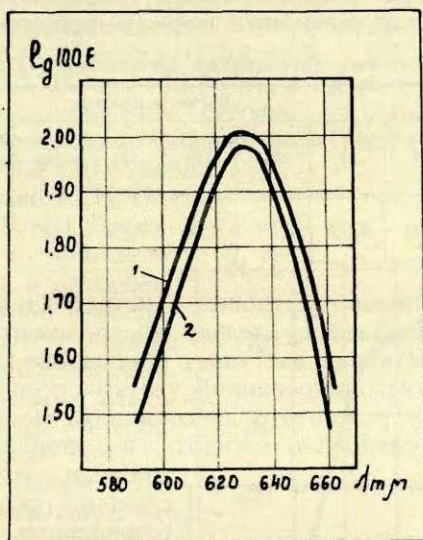
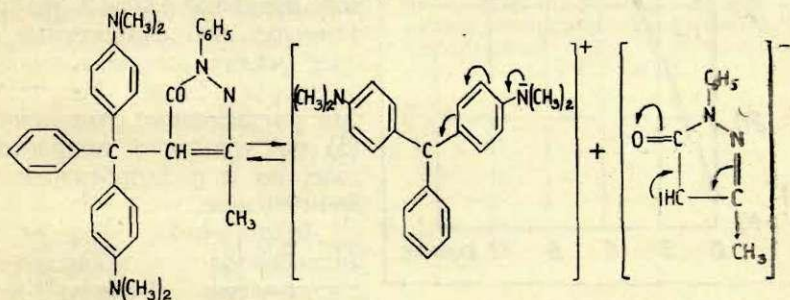


Рис. 1. Спектры поглощения иодистоводородной соли малахитового зеленого и соединения (I): 1 — иодистоводородная соль; 2 — соединение (I).

растворах соединение (I) подвергается диссоциации²¹, которая может быть изображена следующим уравнением:



Измерение интенсивности поглощения одного и того же нитробензольного раствора соединения (I) через различные промежутки времени показало, что диссоциация соедине-

ния (I) в нитробензоле протекает сравнительно медленно. Ниже приводятся данные, характеризующие изменение во времени степени диссоциации соединения (I) в нитробензольном растворе ($C = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л), причем отсчет времени проводят, начиная с момента первого измерения. Так как на-

Изменение степени диссоциации соединения (I) $t^{\circ} = 21 \pm 0,5^{\circ}$

Степень диссоциации	Время (в минутах)									
	0	30	57	89	119	149	180	239	300	1202
%	3,85	5,29	6,09	7,79	9,15	9,69	11,0	13,0	13,9	19,3

копление окрашенных катионов в нитробензольных растворах постепенно замедляется, следует предположить, что в конечном итоге в растворах наступает равновесие между диссоциированной и недиссоциированной частями соединения (I).

Поскольку в результате диссоциации соединения (I) возникают ионы, следовало ожидать, что наряду с самопроизвольным усилением интенсивности окраски свежеприготовленных нитробензольных растворов соединения (I), должно также наблюдаться самопроизвольное увеличение электропроводности таких растворов. Проведенные нами опыты подтвердили справедливость подобного предположения. Следует заметить, что окрашенные в цвет малахитового зеленого растворы были получены при растворении соединения (I) не только в нитробензоле, но и в хлорбензоле и бромбензоле.

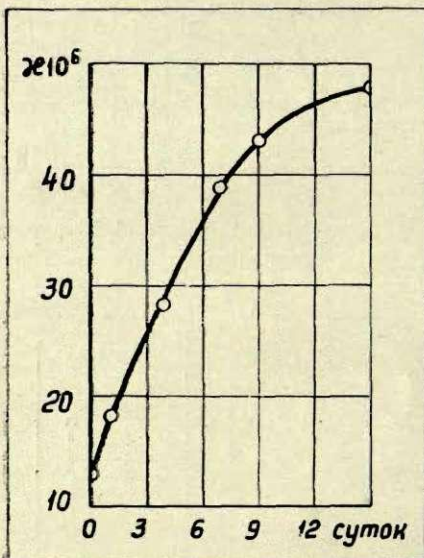


Рис. 2. Изменение электропроводности нитробензольного раствора 1-фенил-3-метил-4-(9'-фенил-10'-метил-9',10'-дигидроакридил-9')пиразолона-5 ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $t^{\circ} = 25 \pm 0,05^{\circ}$).

Аналогичным образом в нитробензоле происходит диссоциация 1-фенил-3-метил-4-(9'-фенил-10'-метил-9',10'-дигидро-9'-акридил)-пиразолона-5, бис-(п-диметиламинофенил)-(1-фенил-3-ме-

тил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана, 1-фенил-3-метил-4-(п-диметиламинотрифенилметил)-пиразолона-5, трис-(п-диметиламинофенил)-(1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-он-4-ил)-метана. На рис. 2 приведены данные, характеризующие самопроизвольное изменение электропроводности нитробензольного раствора 1-фенил-3-метил-4-(9'-фенил-10'-метил-9', 10'-дигидро-9'-акридил)-пиразолона-5 ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ м/л), а на рис. 3 — величины, характеризующие изменение степени диссоциации 1-фенил-3-метил-4-(п-диметиламинотрифенилметил)-пиразолона-5 в нитробензоле ($C = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Совсем недавно А. Н. Несмеяновым и В. Ф. Лаврушиным было установлено, что диссоциации в нитробензоле при комнатной температуре подвергается также β , β , β -трис-(п-диметиламинофенил)-пропионовый альдегид, причем в результате образуются катионы кристаллического фиолетового ⁴⁵. Все эти данные показывают, что при обсуждении вопроса о превращении в апротных полярных растворителях органических соединений, содержащих поляризованные углерод-углеродные связи, необходимо учитывать возможность возникновения органических ионов в результате разрыва таких связей.

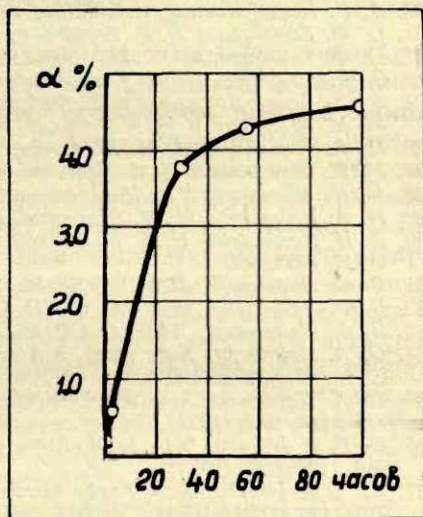


Рис. 3. Изменение степени диссоциации 1-фенил-3-метил-4-(п-диметиламинотрифенилметил)-пиразолона-5 в нитробензоле ($C = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t^\circ = 21 \pm 0,5^\circ$).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fosse, C. r., 143, 239 (1906).
2. R. Fosse, Bull. Soc. Chim., [3], 35, 1005 (1906).
3. R. Fosse, C. r., 143, 914 (1906).
4. R. Fosse, C. r., 144, 643 (1906).
5. R. Fosse, C. r., 145, 196 (1907).
6. R. Fosse, C. r., 146, 1039 (1908).
7. R. Fosse, C. r., 146, 1277 (1908).
8. R. Fosse, Bull. Soc. Chim., [4] 3, 1075 (1908).
9. R. Fosse, Ann. chim., [8], 18, 531 (1909).
10. R. Fosse, Ann. chim., [8], 18, 400 (1909).

11. *J. E. Humphries*, J. Chem. Soc., **1926**, 374.
12. *H. Kehlstadt*, Helv. chim. acta, **27**, 700 (1944).
13. *Г. Ванаг, В. Платниере* и *М. Мацканова*, Изв. АН Латв. ССР, **1948**, 8, 55.
14. *Г. Я. Ванаг, В. И. Платниере* и *М. А. Мацканова*, ЖОХ, **19**, 1535 (1949).
15. *Г. Ванаг* и *Л. Гейта*, Изв. АН Латв. ССР, **1952**, 10, 149.
16. *А. Е. Порай-Кошиц, Б. А. Порай-Кошиц* и *О. Ф. Гинзбург*, Сборн. «Памяти А. Е. Порай-Кошица», Ленинград, 1949, стр. 100.
17. *А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Н. А. Волькенау* и *И. Ф. Шалавина*, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 692.
18. *H. Burton a. G. W. H. Cheeseman*, J. Chem. Soc. **1953**, 882.
19. *Л. Залукаев*, Изв. АН Латв. ССР, **1953**, 3, 107.
20. *А. Е. Порай-Кошиц*, Избранные труды, М.—Л., 1949, стр. 218.
21. *О. Ф. Гинзбург* и *В. Р. Терушкин*, ЖОХ, **23**, 1049 (1953).
22. *О. Ф. Гинзбург*, ЖОХ, **23**, 1890 (1953).
23. *О. Ф. Гинзбург, Ц. М. Гольберг* и *Э. И. Квят*, ЖОХ, **27**, 993. (1957).
24. *Э. Д. Венус-Данилова* и *А. Фабрицы*, ЖОХ, **26**, 884 (1956).
25. *М. М. Шемякин* и *И. А. Редькин*, ЖОХ, **11**, 1142 (1941).
26. *И. А. Редькин* и *М. М. Шемякин*, ЖОХ, **11**, 1157 (1941).
27. *М. М. Шемякин* и *И. А. Редькин*, ЖОХ, **11**, 1163 (1941).
28. *М. М. Шемякин* и *Н. И. Оранский*, ЖОХ, **11**, 1169 (1941).
29. *И. А. Редькин* и *М. М. Шемякин*, ЖОХ, **11**, 1175 (1941).
30. *А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау* и *Э. Г. Перевалова*, Изв. АН СССР ОХН, **1951**, 699.
31. *В. Ф. Лаврушин*, ДАН СССР, **86**, 309 (1952).
32. *В. Ф. Лаврушин*, Изв. АН СССР, Сер. физ. **17**, 723 (1953).
33. *В. Ф. Лаврушин*, ДАН, СССР, **95**, 809 (1954).
34. *Г. А. Holmberg*, Acta Acad. Abvensis Math. Phys., **16**, № 6, 1 (1949); С. А., **45**, 558 с (1951).
35. *Г. А. Holmberg*, Acta Acad. Abvensis Math. Phys., **17**, № 1, 1 (1951); Zbl., **124**, 671 (1953).
36. *Г. А. Holmberg*, Acta Acad. Abvensis Math. Phys., **17**, № 1a, 1 (1951); Zbl., **124**, 671 (1953).
37. *Г. А. Holmberg*, Acta Acad. Abvensis Math. Phys., **18**, № 9, 1 (1952); Zbl., **125**, 5724 (1954).
38. *Л. Залукаев*, Изв. АН Латв. ССР, **1954**, 5, 91.
39. *Я. Плешек*, Сбор. Чехослов. хим. работ, **21**, 902—905 (1956).
40. *R. G. Pearson a. E. A. Mayerle*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 926 (1951).
41. *R. G. Pearson a. A. C. Sadlu*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 930 (1951).
42. *R. G. Pearson, D. H. Anderson a. L. L. Alt*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 527 (1955).
43. *O. Wichterle*, Allgemeine Organische Chemie, Berlin, 1955, стр. 483—498.
44. *А. Е. Порай-Кошиц*, Избранные труды, М.—Л., 1949, стр. 227.
45. *А. Н. Несмеянов, В. Ф. Лаврушин, Т. М. Шмаева* и *Э. Г. Перевалова*, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 309.

Г. Я. Ванга

РАБОТЫ РИЖСКИХ ХИМИКОВ В ОБЛАСТИ β-ДИКЕТОНОВ

По вопросам таутомерии β-дикетоннов, особенно индандионов, в свое время много работал Ганч (Hantzsch) в Лейпциге. У Ганча в 1907—08 гг. работал ассистентом молодой химик Вольдемар Максимилианович Фишер, впоследствии доцент Рижского Политехнического Института. Напомню, что во время 1-й мировой войны В. Фишер работал главным химиком нынешнего салицилового завода в Москве, где вместе с группой рижских химиков, по большей части еще студентов старших курсов, вложил много сил в оборудовании и налаживании производства салициловой кислоты, аспирина, салола и других ее производных в трудных условиях военного времени.

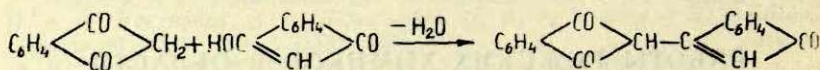
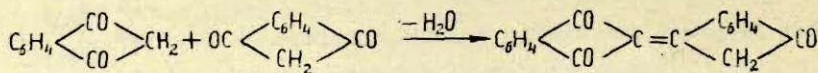
После войны В. Фишер вернулся в Латвию, был избран профессором Латвийского университета и стал читать аналитическую и органическую химию до своей смерти в 1934 г. Его докторская диссертация, разработанная у Ганча в Лейпциге, состоит из двух различных частей. Ее название: О кинетике образования и омыления эфиров азотистой кислоты. О трис- и окситрисиндандионах.

Первую из этих тем проф. Фишер продолжал разрабатывать в Латвийском университете и в окончательном оформлении это известный метод Фишера-Шмита для определения малых количеств первичных спиртов, особенно метилового и этилового в разбавленных водных растворах в присутствии других веществ. Метод с некоторыми изменениями находит все большее применение на практике.

По второй теме В. Фишер выяснил таутомерные превращения, расщепление и окисление трисиндандиона. Работы в области индандиона В. Фишер продолжал и в Латвийском университете.

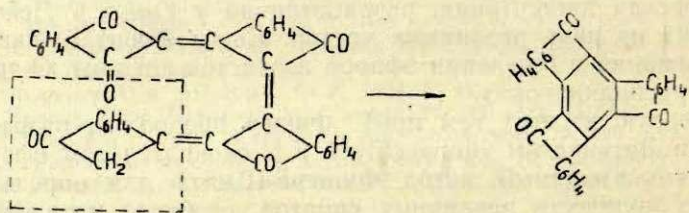
Индандион-1.3, как известно, легко самоконденсируется, причем из двух молекул его кетоформы отщепляется молекула воды с образованием ангидро-бис-индандиона или биндона.

В. Фишер в 1931 г. показал¹, что в щелочной среде две молекулы индандиона могут конденсироваться и в своей енольной форме с образованием изомера биндона, а именно изобиндона.



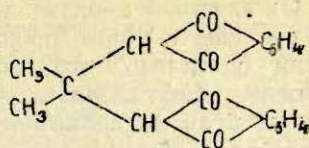
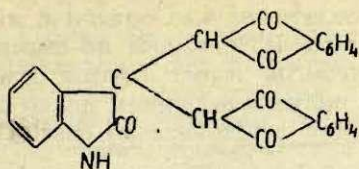
Оба изомера могут быть взаимно превращены один в другой.

В. Фишер и А. Цирулис установили², что и две молекулы биндона могут аналогично дать ангидро-бис-биндон, и выяснили механизм образования труксенхинона или трибензол-ленбензола из индандиона и из биндона. Если образование труксенхинона из индандиона можно легко представить, то образование труксенхинона из биндона трудно понятно. Теории, выдвинутые Штоббе и Йонеску, мало вероятны, ибо предполагают промежуточное расщепление биндона обратно в индандион, что, напр., в среде пиридина мало вероятно. Фишер и Цирулис доказали, что из двух молекул биндона сначала образуется ангидро-бис-биндон и тот, отщепляя молекулу индандиона, переходит в труксенхинон:

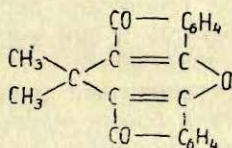
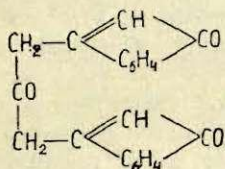


В. Фишер и А. Цирулис изучили конденсацию изатина с индандионом и показали,³ что β -карбонильная группа изатина конденсируется с двумя молекулами индандиона, образуя изатин- β -дииндандион.

Позже, уже после смерти В. Фишера, А. Цирулис (1936) изучал продукт конденсации ацетона с индандионом,⁴ полученный раньше (1925) Радулеску и Георгеску, которые приписывали ему структуру дииндандионилдиметилметана.



Повторяя конденсацию в несколько других условиях, Цирулис получил другое вещество, с отщеплением в процессе реакции 2 молекул воды, и дает соединению другую структуру, т. е. полагает, что с ацетоном конденсируются 2 молекулы индандиона в своей енольной форме (а)



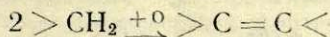
а

б

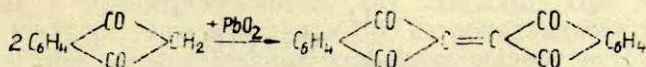
К вопросу о структуре продукта конденсации ацетона с индандионом в 1954 г. вернулся проф. П. Калнин.⁵ По его мнению, вещество, полученное Цирулисом, является дибензоилендиметилпираном (б). Вопрос о структуре продукта конденсации нельзя считать еще окончательно выясненным.

Конденсацию индандиона с аценафтенхинонами, фенантренхинонами и подобными соединениями в течение ряда лет систематически изучает Л. Гейта, о чем она сама доложит.

Когда я, будучи молодым ассистентом, обратился к проф. В. Фишеру с просьбой дать мне тему для научной работы, он предложил мне заняться окислением веществ с активной метиленовой группой с целью отнятия обоих активных водородов и получения димеров типа этилена:



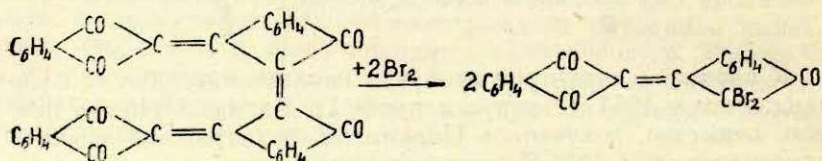
Он думал, что хорошим окислителем могла бы явиться платинированная двуокись свинца. Как первый объект исследования он предложил индандион-1,3.



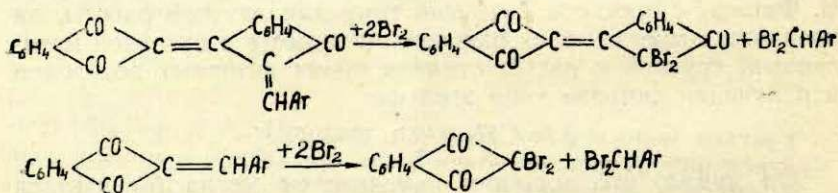
Ожидаемый продукт дифталоилэтилен был описан в литературе еще в конце прошлого века Кауфманом, но впоследствии оказалось, что его «индениго» имеет совсем другое строение. Дифталоилэтилен был получен не совсем давно действием меди на диброминдандион и действительно совсем отличается от «индениго».

И вот, начиная приблизительно с 1927 г. я занялся окислением индандиона ^{6, 7}. Оказалось, что в условиях реакции индандион переходит в биндон и последний окисляется согласно предполагаемой схеме, образуя бисбиндонилены ⁸. Получены два изомера — зеленое и фиолетовое вещество, которые могут быть превращены один в другой. Видно это цис- и транс-формы: зеленому, которое легко переходит в более стабильное фиолетовое, приписана цис-форма. Структура этих соединений очень интересна и они могли бы служить объектом теоретических исследований.

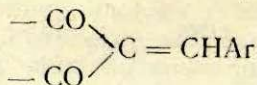
Хочу остановиться только на одной характерной реакции. При действии брома зеленый бис-биндонилен расщепляется на 2 молекулы дибромбиндона ⁸, т. е. происходит расщепление по месту двойной связи — довольно необычная реакция!



Более поздние наши исследования, проведенные вместе с М. Ложка, показали, что по месту двойной связи бромом расщепляются и некоторые арилиденбиндоны ⁹. Т. Думпис показал это и на арилидениндандионах:



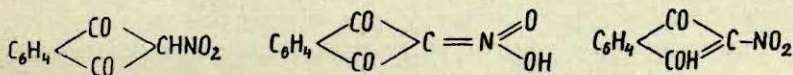
Возможно, что это довольно общая реакция для системы



Биндон дает с ароматическими первичными аминами синее окрашивание. Эта открытая Либерманом реакция на биндон была нами систематически изучена¹⁰ и выяснилось, что биндон является хорошим и общим реагентом на первичные аминосоединения: ароматические дают синее или зеленое окрашивание, алифатические — фиолетовое. Реакция вошла уже в некоторые руководства¹¹ и, судя по литературе, начинает уже внедряться в лабораторную практику.

Так как нитросоединения могут быть легко восстановлены до первичных аминов, то биндон оказался и хорошим реагентом на нитросоединения¹², главным образом ароматические, а отчасти и на алифатические, если они восстанавливаются не отщепляя нитрогруппы. Восстановление происходит цинковой пылью в ледяной уксусной кислоте, раствор сливают на биндон и при нагревании получают синее или фиолетовое окрашивание. Реакция проста и надежна.

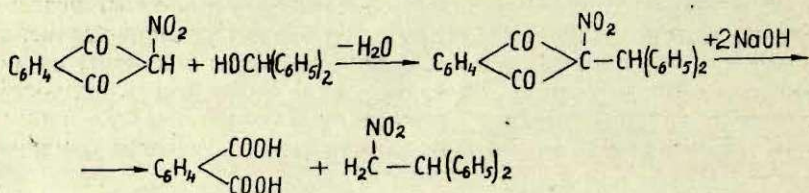
Нитрованием индандиона получен 2-нитроиндандион-1,3. Он оказался очень интересным соединением, как в теоретическом, так и практическом отношениях. Может существовать в трех таутомерных формах:



Нитроиндандион — сильная кислота; соли хорошо кристаллизуются. Соли первичных и вторичных аминов мало растворимы, можно применять для их выделения и идентификации (А. Лоде, А. Домбровская). Нитроиндандион дает ряд цветных реакций, например, специфична реакция на формальдегид (Э. Ванег). Характерные окрашивания дают также антипирин, гидразин, и особенно пирролы, индолы, карбазол (М. Мацканова). Нитроиндандион легко хлорируется и бромится; при нагревании хлор- и бромнитроиндандионов в высококипящих растворителях они превращаются в нингидрин (А. Лоде). Структуру таутомерных форм нитроиндандиона и галогеннитроиндандионов изучал Я. Бунгс, ультрафиолетовые абсорбционные спектры ряда производных индандиона Я. Эйдус и С. Гиллер.

При действии иода на серебряную соль нитроиндандиона получен иоднитроиндандион (М. Липман). При действии иода, растворенного в иодидах, на нитроиндандионаты, образуются сложные комплексные соли нитроиндандионатов с полииодидами (М. Липман).

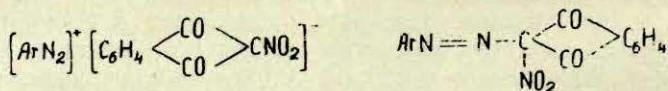
Нитроиндандион легко конденсируется с бензгидролом (В. Платниере, М. Мацканова), ксантгидролом (Л. Гейта), флоуренолом (И. А. Ромадан) и другими гидролами. Реакция систематически изучена на примере бензгидрола и показано, что полученный нитробензгидрилиндандион расщепляется щелочью на фталевую кислоту и бензгидрилнитрометан. Высказана мысль, что таким путем можно ввести в соединения нитрометильную группу, т. е. произвести нитрометилирование:



Эту мысль широко развил дальше Л. П. Залукаев в своих работах, о чем сам докладывал.

Результаты исследований в области нитроиндандиона подытожены в монографии Г. Ванана «Нитроиндандион»¹³.

Так как многие аминовые соли нитроиндандиона, а также его аммониевая соль мало растворима, встал вопрос, нельзя ли из водных растворов при помощи нитроиндандиона осадить и диазотированные соли. И, действительно, оказалось, что если к диазотированному раствору анилина или п-нитроанилина прибавить нитроиндандион, то образуется желтый осадок. Полученную соль можно перекристаллизовать из ацетона или хлороформа, при нагревании она не взрывает, а только разлагается со вспышкой. Значительно менее растворима соль диазотированного п-нитроанилина. Теоретически интересно, соль ли это или продукт взаимодействия хлористого диазония на соединение с активным водородом.



Вопрос этот только что начато разрабатывать; предварительные результаты показывают, что, кажется, образуется смесь обоих веществ; в случае фенолдиазония преобладает соль, в случае п-нитрофенилдиазония — продукт конденсации.

Э. Гудринице систематически изучает действие диазони-
вых солей на индандион, димедон, другие β -дикетоны и их
производные. Тут выявляются как некоторые интересные кра-
сители, так и аналитические реагенты.

В виду интересных свойств нитроиндандиона изучаются и
другие β -дикетоны, нитрованные в активной метиленовой
группе. О. Нейланд изучает нитродимедон¹⁴, Э. Дрейманис —
нитроперинафтиндандион¹⁵, Э. Гудринице и Д. Курган —
2-нитро-5-фенил-циклогександион и др.

С аналитической и физиологической точки зрения интере-
совали и индандионы с заместителями в бензольном кольце.
Из таких приготовлены 4-нитро- и 5-нитроиндандионы (В. Ош-
кая), а также 2-нитро-4,5-диметоксиндандион (В. Ложа). Пос-
ледний препарат детальнее изучает И. Стунда.

Э. Гудринице с сотрудниками изучает¹⁶ сульфирование
 β -дикетонов, о чем сама доложит.

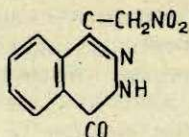
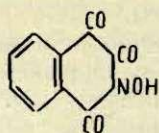
К группе β -дикетонов можно отнести и усниновую кислоту,
которую в последние годы изучает доц. В. Гринштейнс¹⁷.
В усниновой кислоте имеется «цис-фиксированная» энольная
форма и она, в противоположность «транс-фиксированным»
производным индандиона, может дать хелаты энольной формы.
Исследования показали, что энольная группа усниновой кис-
лоты только частично находится в хелатной форме и в связи
с этим показывает некоторые общие реакции с индандионом.
Некоторые синтезированные азотсодержащие производные
усниновой кислоты показали антибиотическую активность.

Действием азотистой кислоты на индандион Вислиценус
получил его оксим, фактически моно-оксим индантриона (ниг-
гидрина). Нами показано¹⁸ что это скорее 2-нитрозоиндан-
дион-1,3. Он образуется и при действии вторичных спиртов на
нитроиндандион¹⁹ (Э. Гудринице). Возможно, что здесь про-
является специфическое свойство нитроиндандиона окислять
вторичные спирты, — вопрос систематически не изучен. Нитро-
зоиндандион является специфичным реагентом на м-амино-
фенол и п-аминосалициловую кислоту, при нагревании в ледя-
ной уксусной кислоте появляется зеленая флуоресценция
(Э. Лукевиц).



От индандионов и их производных возможно много перехо-
дов к гетероциклическим соединениям. Нитроиндандион при
действии уксусного ангидрида изомеризуется в N-оксифтало-
нимид — производное изохинолина²⁰ (Э. Ванат). При дей-

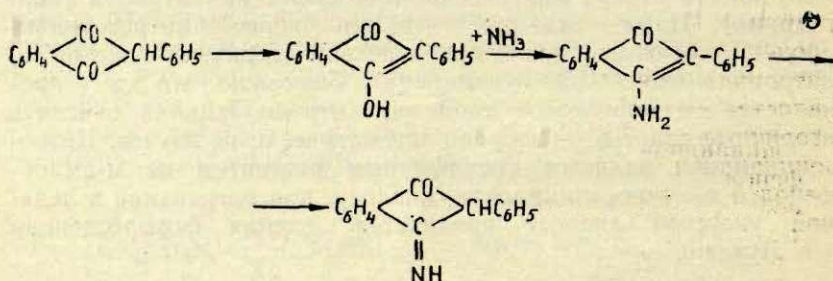
ствии гидрата гидразина на нитроиндандион образуется 1-(нитрометил)-фталазон-4 (М. Мацканова)²¹.



Бекмановская перегруппировка оксима нитроиндандиона дает 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолин или 1,4-диокси-3-нитроизохинолин²² (В. Зелмен). Циклизация геминальных индандионовых производных дает сложные пираны и из них соответствующие дигидропиридины (Л. Гейта)²⁹⁻³¹.

При действии ацетата аммония индандионы и многие другие β -дикетоны легко дают имины. Нами получены, например, моноимин нитроиндандиона²³ (Э. Ванат), моноимин фенол-индандиона и др. Превращения последнего изучает Я. Фрейманис. Фенил-индандион бесцветен, его имин — интенсивно-красный. Возможна водородная связь. Но окрашены как арилимины, так и алкилимины, где водорода у азота совсем нет. В конц. серной кислоте имин образует бесцветный раствор; с водой выпадает неизмененный имин.

Какова структура имина? Кетимин или енамин? Аминогруппу не удастся доказать, значит это имин. Как образуется? Дизамещенные индандионы не реагируют, значит, необходима енольная группа. Думаем, что механизм реакции следующий:

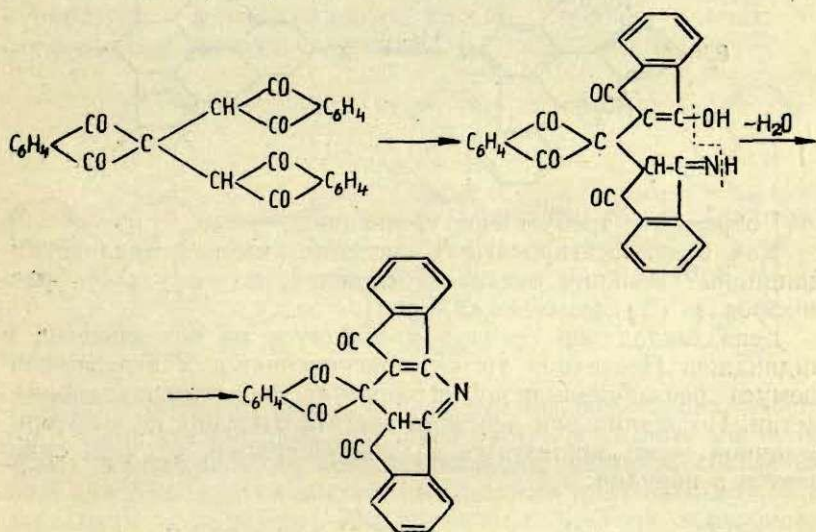


Полученный имин уже не енолизуется, напр., не растворяется в щелочи, следовательно вторая карбонильная группа не будет реагировать с ацетатом аммония, что и наблюдается на самом деле.

Но если несколько индандионовых групп в молекуле? Брали трисиндандион (Г. Дубурс). Можно ожидать триимин,

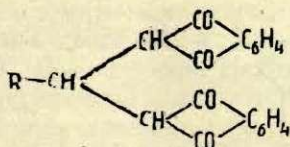
вернее диимин, но образуется только моноимин. Очень постоянен. Азота не отщепляет ни при нагревании с кислотами, ни даже при сплавлении со щелочью.

Видно образовавшийся моноимин тотчас реагирует с енольной гидроксильной группой второй индандионовой группы с отщеплением воды и образованием индандион-1,3-спиро-дибензоилен-дигидропиридина.



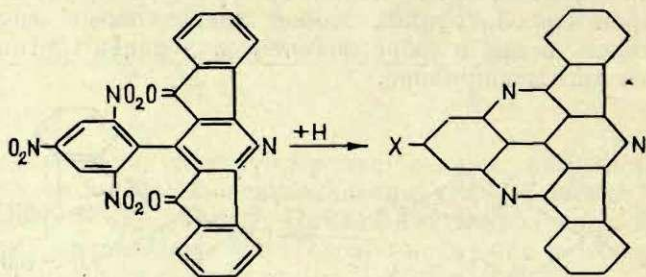
Последний содержит енолизируемый водород и растворяется в щелочах, а также в пиридине с зеленой окраской. Щелочные растворы легко окисляются на воздухе, образуя желтый осадок, уже не растворяющийся в щелочи. Видно происходит удаление водорода и димеризация молекулы.

Аналогично ведут себя при действии ацетата аммония и другие соединения общего типа



где R-фенил, нитрофенил, водород, фенантрон, аценафтенон и др. Нитрование фенил-дииндандионилметана дает ди- и тринитропродукт, при его восстановлении, кажется, реагирует образующаяся аминогруппа с близкой кетогруппой и получаем

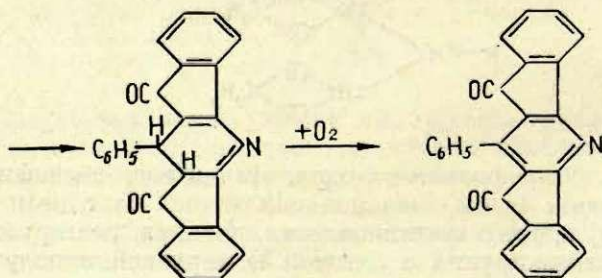
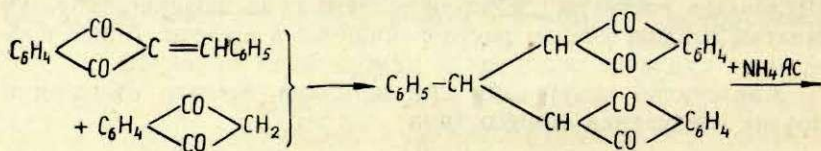
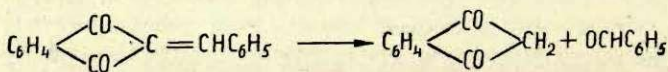
систему из трех азотистых гетероциклов. Указания на возможность подобной циклизации в схожих соединениях мы имеем в работах А. Е. Порай-Кошица и его сотрудников, напр.²⁴.



Вопрос этот требует еще уточнения.

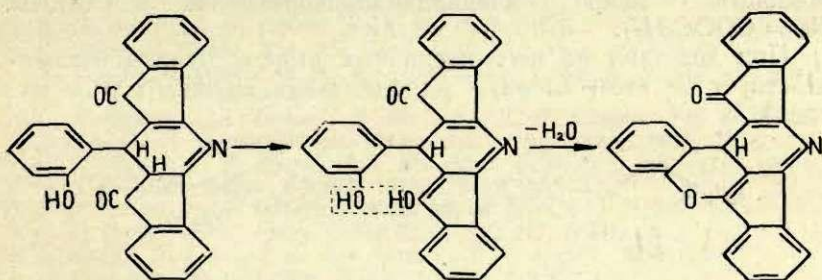
Как будут реагировать с ацетатом аммония арилиндииндандионы? Реакция оказалась сложной, но её удалось расшифровать (Э. Станкевич, Э. Грен).

Бензалиндандион сначала распадается на бензальдегид и индандион. Последний тотчас присоединяется к неразложившемуся бензалиндандиону и образует фенилдииндандионилметан. Последний при действии ацетата аммония по вышеприведенной схеме циклизуется в дигидропиридин, который окисляется в пиридин:



Аналогично ведут себя нитробензалиндандионы, *p*-метоксибензалиндандион, *o*-оксибензалиндандион и др. Можно арилиндандионы и не готовить, а просто нагревать альдегид, индандион и ацетат аммония и сразу получить многоядерное гетероциклическое соединение.

В случае салицилового альдегида первоначальный продукт реакции (еще не окисленный) отщепляет еще молекулу воды и образуется новое пирановое кольцо. Строение и этого соединения еще требует уточнения.



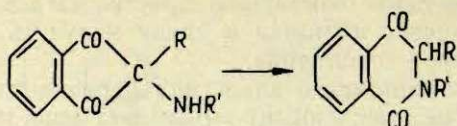
Таким образом простым нагреванием индандиона, альдегида и ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте мы получаем полициклические конденсированные системы, состоящие из 6 или 7 колец с одним или несколькими гетероциклами, т. е. переходим к системам, напоминающим скелеты алкалоидов.

Многие производные индандиона являются физиологически активными соединениями. Уже упомянутый фенилиндандион является ценным антикоагулянтom крови²⁵, превосходящим дикумарин, и уже применяется во многих лечебных заведениях. Еще активнее некоторые ацилиндандионы. Они получают конденсацией диметилфталата с соответствующими метилкетонами. Нами разработан, например, синтез дифенилацетилиндандиона²⁶ и пивалилиндандиона.

Первый из них систематически изучается в Ленинградском институте переливания крови М. А. Котовщицкой под руководством проф. Л. Г. Богомоловой. Некоторые из упомянутых антикоагулянтов одновременно являются и хорошими средствами для уничтожения вредных грызунов и систематически изучаются в лаборатории зоологии Всесоюзного Института защиты растений в Ленинграде И. П. Ершовой под руководством проф. Б. Ю. Фалькенштейна. Нами синтезируется ряд аналогичных соединений и их производных.

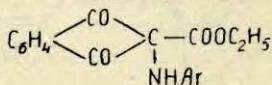
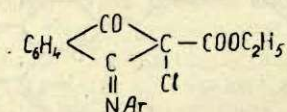
С целью получения физиологически активных веществ изучаются аминопроизводные индандиона (А. Арен).

От 2-аминопроизводных индандиона возможен переход к производным изохинолина²⁷ (Валбе):



Для аналогичной реакции мы хотели использовать этиловый эфир хлориндандионкарбоновой кислоты ($R = \text{COOC}_2\text{H}_5$).

При действии на него первичных аминов однако взаимодействует не атом хлора, а карбонильная группа²⁸ (Р. Силарая).



При действии первичных аминов на этиловый эфир броминдандионкарбоновой кислоты в реакцию вступает атом брома.

Это в беглых чертах те направления, которыми мы занимаемся в последнее время. О некоторых наиболее интересных, на наш взгляд, работах сотрудники сами доложат более детально. Я несколько подробнее остановился главным образом на тех вопросах, которые дальше не будут или почти не будут затрагиваться.

ЛИТЕРАТУРА

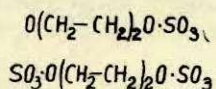
1. W. M. Fischer, G. Wanag, Lieb. Ann. 489, 97 (1931).
2. W. M. Fischer, A. Cirulis, Ber. 65, 1852 (1932).
3. W. M. Fischer, A. Cirulis, Lieb. Ann. 514, 261 (1934).
4. A. Cirulis, Lieb. Ann. 522, 278 (1936).
5. П. Ф. Калнин, Изв. АН Латв. ССР № 9 (96), 129 (1954).
6. G. Vanags, Latv. Univ. Raksti, Acta Universitatis Latviensis, Kim. fak. serija II, 153 (1931).
7. G. Wanag, Lieb. Ann. 494, 107 (1932).
8. G. Wanag, Lieb. Ann. 510, 280 (1934).
9. Г. Ванак, ДАН СССР 89, 297 (1953).
10. G. Wanag, Zeitschr. analyt. Chem. 113, 21 (1938); 119, 413 (1940); 122, 119 (1941).
11. К. Бауер, Анализ органических соединений, Изд. иностр. лит., Москва, 1953, стр. 142.
12. G. Wanag, Zeitschr. analyt. Chem. 126, 21 (1943).

13. Г. Ванаг, «Нитроиндандион» Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1954.
14. Э. Гудринице, О. Нейланд, Г. Ванаг, ЖОХ 24, 1863 (1954); 26, 3139 (1956).
15. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис, Г. Я. Ванаг, ЖОХ 26, 272 (1956).
16. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис, Г. Я. Ванаг, ДАН СССР 110, 786 (1956).
17. В. Гринштейнс, Э. Вальдштейне, Учен. зап. Латв. Гос. Ун-та 9, 155 (1956).
18. G. Wapag, A. Lode, Ber., 72, 49 (1939).
19. Э. Ю. Гудринице, Г. Я. Ванаг, ЖОХ 24, 725 (1954).
20. Г. Ванаг, Э. Ванаг, ДАН СССР 90, 59 (1953).
21. Г. Я. Ванаг, М. А. Мацканова, ЖОХ 26, 1749 (1956).
22. В. Н. Витол, Г. Я. Ванаг, ЖОХ 25, 1953 (1955).
23. Г. Ванаг, Э. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР № 9 (86), 137 (1954).
24. А. Е. Порай-Кошиц и И. И. Чижевская, Сборник статей «Памяти А. Е. Порай-Кошица» Л. М. 1949, стр. 46.
25. Г. Я. Ванаг, С. А. Гиллер, Л. С. Гейта, Э. Д. Блексмит, В. Н. Коваленко, М. А. Котовщикова, Фармакол. и токсикол. 1956, № 6, 23
26. В. Н. Витол, Г. Я. Ванаг, Изв. АН Латв. ССР № 9 (98), 111 (1955).
27. G. Wapag, U. Walbe, Ber. 71, 1448 (1938).
28. Г. Я. Ванаг, Р. Я. Силаря, ЖОХ 26, 68 (1956).
29. Г. Я. Ванаг, Л. С. Гейта, ДАН СССР 95, 277 (1954).
30. Г. Ванаг, Л. Гейта, Изв. АН Латв. ССР № 4 (93), 153 (1955).
31. Г. Я. Ванаг, Л. С. Гейта, ЖОХ 26, 1746 (1956).

Э. Ю. Гудринице

СУЛЬФИРОВАНИЕ β -ДИКЕТОНОВ ДИОКСАН- СУЛЬФОТРИОКСИДОМ

Диоксансульфотриоксид ($D-SO_3$) впервые получен в 1938 г. Сьютером¹ с сотрудниками. Автор считает, что в зависимости от количества серного ангидрида, может присоединиться одна или две молекулы SO_3 :



Меженный² определил молекулярный вес SO_3 в диоксане и пришел к выводу, что здесь мы имеем дело с димером. Это же подтверждает и Домбровский³. Вот и все данные о структуре $D-SO_3$. Мы пока структурой этого соединения не занимались. По предварительным данным некоторых реакций сульфирования $D-SO_3$, нам кажется, что $D-SO_3$ содержит на одну молекулу диоксана две молекулы серного ангидрида.

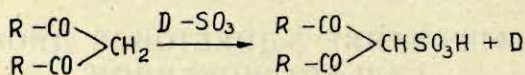
$D-SO_3$ оказался прекрасным сульфлирующим агентом для ацидофобных соединений.

Наименее исследованы реакции сульфирования кетонов и альдегидов. В литературе имеются две работы по этому вопросу, а именно Терентьева и Яновской⁴, а также Труса и Алфиери⁵, в которых описан механизм сульфирования и методика получения моно- и дисульфокислот альдегидов и кетонов.

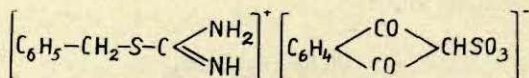
Так как на кафедре Органической химии Латвийского Государственного университета уже в течение ряда лет ведутся работы по β -дикетонам, нас заинтересовал вопрос о сульфокислотах этого ряда.

Оказалось, что индандион-1,3, перинафтиндандион, 2-фенил-индандион-1,3, димедон, 5-фенилциклогександион-1,3, диметоксииндандион-1,3, и дибензоилметан легко сульфировются $D-SO_3$ в растворе 1,2-дихлорэтана⁶. При температуре не выше 25° образуются моносульфокислоты упомянутых β -дикетонов.

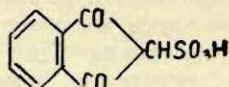
Трус и Алфиери, а также Терентьев считают, что альдегиды и кетоны сульфурются в своей энольной форме. Мы пока придерживаемся мнения, что сульфирование β-дикетонов происходит непосредственно по водороду активной метиленовой группы, иными словами, β-дикетоны присоединяются к серному ангидриду, так как промежуточный продукт реакции пока выделить не удалось.



Сульфокислоты выделены в виде натриевых солей, охарактеризованы в виде S-бензилтиурониевых солей⁷, которые имеют четкие точки плавления.



Более подробно исследована 2-индандион-1,3-сульфокислота⁷:

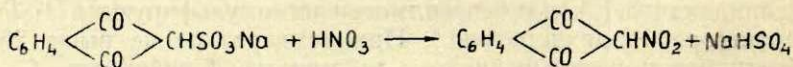


Это бесцветное кристаллическое вещество, на воздухе быстро притягивает воду. Перекристаллизовать кислоту пока не удалось.

В виде солей она является устойчивым соединением. По своим химическим свойствам резко отличается от 2-нитроиндандиона-1,3, который оказался столь интересным соединением. Повидимому, это отличие объясняется электромерным эффектом нитро- и сульфогрупп.

При действии брома на натриевую соль 2-индандион-1,3-сульфокислоты, сравнительно легко образуется 2,2-диброминдандион. Здесь 2-индандион-1,3-сульфокислота имеет сходство с 2-нитроиндандионом-1,3.

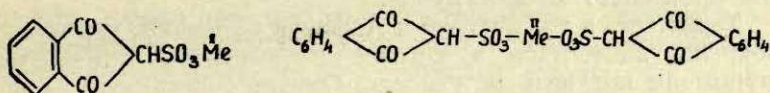
При нитровании 2-индандион-1,3-сульфокислоты дымящей азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте, получается 2-нитроиндандион-1,3:



Но провести обратную реакцию не удастся т. е., не удастся заменить нитрогруппу сульфогруппой.

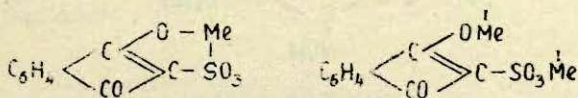
К окислителям 2-индандион-1,3-сульфо кислота сравнительно устойчива.

По аналогии с другими сульфокислотами, надо полагать, что 2-индандион-1,3-сульфо кислота относится к сильным кислотам; как таковая она образует соли. Получены соли с одним эквивалентом металла, структуру которых можно представить следующей формулой:



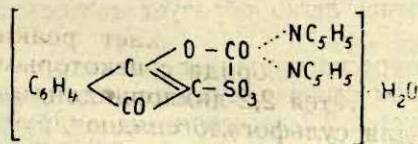
Где металл: Me = Li, Na, K, NH₄, Ca, Sr, Ba, а также соли с органическими основаниями: диэтиламин, анилином, пиридином, хинолином. Все эти соли хорошо растворимы в воде.

Кроме того, получены также соли с двумя эквивалентами металла, по видимому, следующей структуры:



Где M = Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Pb, Ni, Co. Большинство названных солей содержит кристаллизационную воду.

Представляет интерес соли никеля, кобальта и магнана, получаемые в присутствии пиридина. Здесь мы, по видимому, имеем дело с пиридиновыми комплексами этих металлов. Они имеют известное сходство с комплексами карбоновых кислот, полученными Троновым и Харитоновым⁹. Возможно, что здесь имеются перспективы приготовления комплексов нового типа. Мы предполагаем следующую структуру этих комплексов, при чем пиридин находится во внутренней сфере, а вода во внешней.

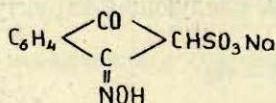


Из условий получения солей следует, что 2-индандион-1,3-сульфо кислота чрезвычайно легко энантиомеризуется. Так соли с двумя эквивалентами, напр., Pb — соль, образуется даже в

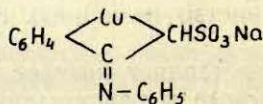
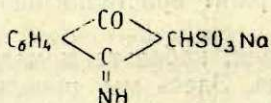
кислой среде ($pH = 5$). Соли щелочных и щелочноземельных металлов с двумя эквивалентами получаются нейтрализацией кислоты соответствующими карбонатами. Подобного рода соли с органическими основаниями нами пока не получены.

Явление легкой энוליзации очевидно можно объяснить электромерным и прототропным эффектом групп $C=O$ и сульфогруппы. Как известно, электромерный эффект сульфогруппы равен нулю. Но с другой стороны, сульфогруппа обладает ацидифицирующими свойствами. В связи с этим энוליзация произойдет по кетогруппе.

Терентьев, а также Грус и Алфиери отмечают, что из сульфокислот альдегидов и кетонов производных карбонильной группы им получить не удалось. Однако Уфимцевым⁸ описан диоксим-2-индандион-1,3-сульфокислоты, полученный из калиевой соли этой кислоты. Нам по этому методу получить диоксим не удалось. Но нами приготовлен монооксим-2-индандион-1,3-сульфокислоты:



Нами же получены также имин и анил этой кислоты:



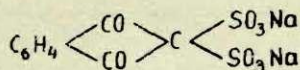
Эти производные нами получены недавно.*

Интерес возбуждают производные сульфогруппы 2-индандион-1,3-сульфокислоты, поскольку подобного рода соединения могли бы оказаться физиологически активными. Приготовлен хлорид этой кислоты. Он трудно реагирует с водой; с аминами, напротив, легко образует соответствующие производные.

Особенно интересно протекает реакция со спиртами. При слабом нагревании хлорида с некоторыми спиртами выделяется SO_2 и образуется 2,2-дихлориндандион. Будет ли это явление общим для сульфогалогенидов других β -дикетонов, а также и других спиртов, покажут дальнейшие исследования.

* Получил дипломант А. Страков.

Если же проводить сульфирование с избытком D-SO₃ и при температуре выше 25°, получаем 2,2-индандион-1,3-дисульфокислоту:



Эта кислота более устойчива к различным реагентам, так, например, только при длительном нагревании с бромом в четыреххлористом углероде образуется 2,2-диброминдандион. При длительном нагревании с дымящей азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте эта кислота окисляется до фталевой кислоты.

Соли 2,2-индандион-1,3-дисульфокислоты нами изучены еще сравнительно мало. Приготовлены Na, K и Ba соли.

При чем Ba-соль, подобно BaSO₄, трудно растворима.

Этими работами открывается новый класс соединений, могущих в дальнейшем иметь как теоретическое, так и практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

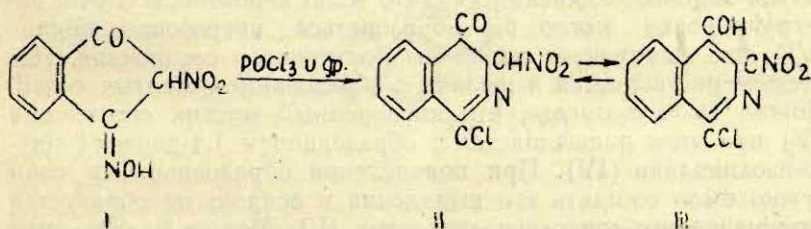
1. C. Suter, P. Evans, J. Kiefer, J. Am. Chem. Soc., **60**, 538 (1938).
2. Я. Ф. Меженный, Е. А. Мартыненко, ЖОХ **18**, 2042 (1948).
3. А. В. Домбровский, Наук. зап. Черновецк. ун-ту, **11**, 131 (1955).
4. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, ДАН СССР, **75**, 235 (1950).
5. W. Truce, C. Alfieri, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2470 (1950).
6. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис, Г. Я. Ванаг, ДАН СССР, **110**, № 5, 786 (1956).
7. Э. Ю. Гудринице, А. Ф. Невиньш, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, печатается.
8. В. Н. Уфимцев, ЖОХ **16**, 1020 (1946).
9. Б. В. Тронов, Р. И. Харитонов, Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР, 1955, вып. **6**, 157.

В. Н. Зелмен

ПРОДУКТЫ БЕКМАНОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ОКСИМА 2-НИТРОИНДАНДИОНА-1,3

Бекмановская перегруппировка оксимов циклических кетон-ов обычно происходит таким образом, что азот включается в кольцо; последнее при этом расширяется, и образуется лактам. Так, например, оксим циклогексанона при бекмановской перегруппировке дает лактам ϵ -аминокапроновой кислоты, который полимеризуется в «капрон» (1-3). Аналогичные перегруппировки происходят и с кетонами конденсированных систем, причем могут образоваться два изомерных лактама, например, из оксима β -тетралона⁴.

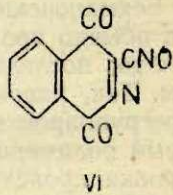
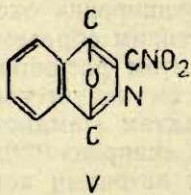
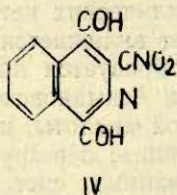
Бекмановская перегруппировка оксима 2-нитроиндандиона-1,3 (I)⁵, проходящая под влиянием хлорокиси фосфора, треххлористого фосфора, ацетилхлорида, бекмановской смеси или других хлорсодержащих реагентов, всегда дает одно и то же хлорсодержащее производное изохинолина, которому возможна одна из двух таутомерных форм (II или III).



Соединение (II) содержит карбонильную группу, однако получить оксим или фенилгидразон этого соединения не удалось. Соединение (II) содержит рядом с нитрогруппой активный водород, но не бромруется и не конденсируется с формальдегидом. Из этого следует, что таутомерная форма II не существует. Соединение (III) содержит гидроксильную группу, и действительно легко получается соответствующий ацетат.

Следовательно, продукт бекмановской перегруппировки оксима нитроиндандиона представляет собой 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолин.

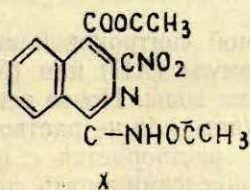
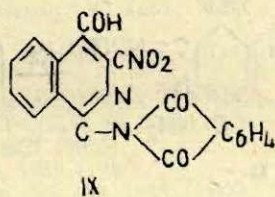
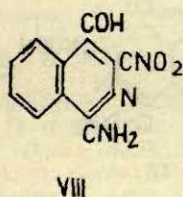
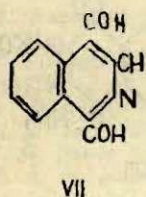
По литературным данным хлорсодержащее производное часто является промежуточным продуктом при бекмановской перегруппировке оксимов. При действии воды такое хлорсодержащее производное обычно легко гидролизуется с заменой хлора на гидроксильную группу. Оказалось, что и 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолин при действии воды (или слабых щелочей) легко отщепляет хлор, однако ожидаемой замены хлора на гидроксильную группу не происходит, т. е. не образуется 1,4-диокси-3-нитро-изохинолин (IV), а образуются два



новых соединения. Одно из них показывает свойства гидроксильной кислоты и вероятно образовалось расщеплением изохинолинового кольца, второе — образовалось отщеплением хлористого водорода от 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолина, причем, судя по свойствам, изохинолиновое кольцо сохранилось. Так как в пиридиновом кольце изохинолина имеется только один водород, то отщеплением хлористого водорода могло образоваться эндоксосоединение (V), что мало вероятно. В случае перегруппировки могло бы образоваться нитрозопроизводное (VI), что не отвечает свойствам полученного соединения. Последнее растворяется в щелочи с образованием желтых солей. Можно было полагать, что кислородный мостик соединения (V) при этом расщепляется с образованием 1,4-диокси-3-нитро-изохинолина (IV). При подкислении образовавшейся соли нужно было ожидать его выпадения в осадок; но образуется первоначальное «эндоксосоединение» (V). Может ли быть, что 1,4-диокси-3-нитро-изохинолин не может существовать? Он должен образоваться при бекмановской перегруппировке оксима нитроиндандиона при действии не содержащих хлор реагентов. И действительно, перегруппировка оксима нитроиндандиона под влиянием концентрированной серной кислоты дает 1,4-диокси-3-нитро-изохинолин, строение которого подтверждено получением диацетата. Соединение это совершенно отличается от соединения (V) и одно не превращается в другое.

Таким образом структура продуктов, получаемых гидролизом 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолина осталась невыясненной.

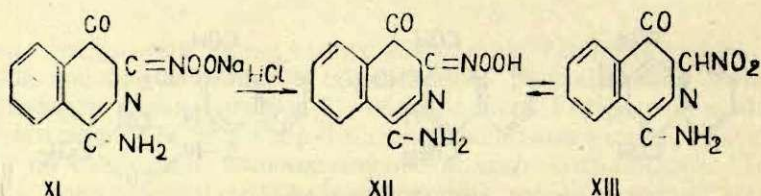
Поведение атома хлора в 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолине не совсем обычное. При действии различных восстановителей хлор не удается заменить на водород, напротив, он легко заменяется на гидроксильную группу. Так, например, восстановление 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолина иодистоводородной кислотой и красным фосфором дает 1,4-диоксиизохинолин (VII), уже описанный в литературе. Чтобы изучить поведение атома хлора в 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолине, было исследовано его взаимодействие с аммиаком и другими аминами. При пропускании газообразного аммиака в спиртовой раствор 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолина образуется оранжевая аммониевая соль ожидаемого 1-амино-3-нитро-4-оксиизохинолина⁶⁻⁸ (VIII). Как соединение содержащее как кислотную (фенольную), так и основную (аминную) группы, оно растворяется как в избытке щелочи, так и кислоты. Присутствие первичной аминогруппы доказано между прочим получением фталильного производного⁽⁹⁾ (IX). Получено тоже моно- и



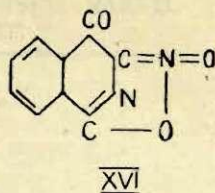
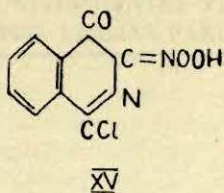
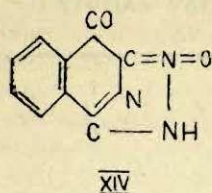
диацетильное производное (X). Все это подтверждает правильность формулы (VIII).

Под влиянием кислот аминогруппа 1-амино-3-нитро-4-оксиизохинолина легко гидролизуется с образованием 1,4-диокси-3-нитроизохинолина (IV), идентичного с тем, который получен непосредственно бекмановской перегруппировкой оксима нитроиндандиона под влиянием концентрированной серной кислоты, что таким образом подтверждает и правильность структуры VIII.

По отношению к щелочам 1-амино-3-нитро-4-оксиизохинолин постоянен. Если его аммониевую соль нагревать с 10% едким натром, происходит выделение аммиака и выпадает осадок натриевой соли. Однако эта натриевая соль значительно отличается от аммониевой соли. Аммониевая соль оранжевая, натриевая — слабожелтая. Аммониевая соль очень легко гидролизуется, натриевая соль постоянна. При осторожном подкислении аммониевой соли выпадает осадок 1-амино-3-нитро-4-оксиизохинолина, при подкислении натриевой соли выпадает новое вещество. Значит, при кипячении аммониевой соли с едким натром, произошла не простая замена аммония на натрий, но произошла и перестройка молекулы. Так как натриевая соль не гидролизуется, значит, она является не «фенолятом», как аммониевая соль, а производным более сильной кислоты, видно, нитроновой, и натриевой соли следует приписать строение (XI). Тогда при подкислении должна образоваться свободная нитроновая кислота (XII) или ее таутомерная форма (XIII).



Анализ полученной «нитроновой кислоты» показывает, что она не отвечает формуле (XII) или (XIII), но произошло еще отщепление молекулы воды. Новое вещество не содержит уже свободной аминогруппы, ибо не растворяется в избытке кислоты. В едком натре растворяется с образованием натриевой соли (XI), при подкислении опять дает нитроновую кислоту минус молекула воды. Так как новое вещество не содержит больше первичной аминогруппы, то, видно, водород этой аминогруппы принимал участие в отщеплении воды. Гидроксильную же группу могла дать только нитроновая кислота, и, следовательно, новое вещество имеет структуру (XIV) и является лактамом аминонитроновой кислоты. И совершенно, как лактам карбоновой кислоты, лактам (XIV) при действии щелочи расщепляется с образованием соли γ -аминонитроновой кислоты, которая в свободном виде не существует и, отщепляя молекулу воды, опять превращается в лактам.



Если это так, то становится ясной и структура того соединения, которое получается прямым отщеплением хлористого водорода от 1-хлор-3-нитро-4-оксиизохинолина (III). Видно (III) может перейти в свою таутомерную форму (II), а та дальше в нитроновую кислоту (XV), которая, отщепляя хлористый водород, аналогично как γ -хлоркарбоновая кислота, превращается в лактон γ -оксинитроновой кислоты (XVI).

Природа этих лактама и лактона еще требует дальнейших доказательств.

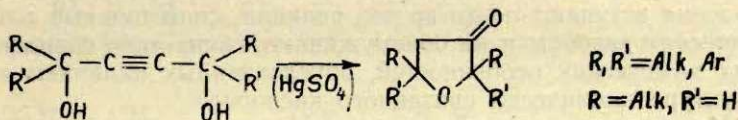
ЛИТЕРАТУРА

1. И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хайт, ЖОХ, 17, 987 (1947).
2. З. Роговин, Э. Хайт, И. Кнунянц, Ю. Рымашевская, ЖОХ, 17, 1316 (1947).
3. З. Роговин, А. Стрелихеев, А. Прокофьева, ЖОХ, 17, 1321 (1947).
4. И. Л. Кнунянц, Б. П. Фабричный, ДАН СССР, 68, 523 (1949).
5. Г. Я. Ванаг и В. Н. Витол, ЖОХ, 25, 1953 (1955).
6. R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1939 (1947).
7. H. Gilman, G. C. Gainer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1946 (1947).
8. J. W. Wilson, N. D. Dawson, W. Brooks, G. E. Ulliot, J. Amer. Chem. Soc. 71, 937 (1949).
9. Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 17, 2080 (1947).

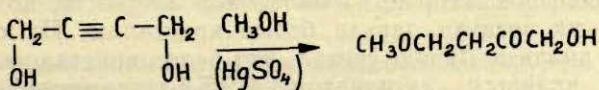
И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев и И. Г. Жукова

ФУРАНИДОНЫ-3 В СИНТЕЗЕ α -, β - и γ - ДИКЕТОНОВ РЯДА ФУРАНИДИНА

В последние годы в лаборатории гетероциклических соединений кафедры органической химии Московского университета проводятся исследования в области химии кетонов ряда фуранидина — фуранидона-3 (β -кетотетрагидрофурана) и его гомологов. Впервые, наиболее доступные представители этого класса соединений — 2,2,5,5-тетраалкилфуранидоны-3 — были получены Дюпоном (1) путем одновременной гидратации и дегидратации ацетиленовых γ -гликолей в присутствии солей ртути и довольно подробно им изучены. И в настоящее время метод Дюпона остается наиболее удобным и общепринятым методом синтеза фуранидонов-3 (2):

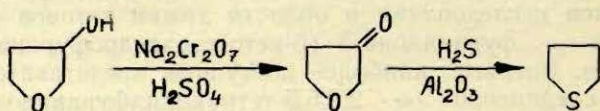


Однако, эта реакция оказалась неприменимой для получения первого члена этого ряда кетонов — самого фуранидона-3. Многочисленные попытки ряда исследователей провести одновременную гидратацию и дегидратацию бутин-2-диола-1,4 не давали положительных результатов: во всех случаях получались лишь продукты деструкции этого первого члена ряда ацетиленовых 1,4-диолов (1, 2, 3). В 1948 г. двоим из нас (4), и одновременно И. Н. Назарову с сотрудниками (5), удалось показать, что гидратация бутин-2-диола-1,4 в среде метанола в присутствии сернокислой ртути приводит к получению 4-метоксибутанол-1-она-2 и, что фуранидон-3 в этих условиях не образуется вовсе:



В 1952 г. в работе двоих из нас было установлено, что фуранидон-3 можно получать окислением 3-оксифуранидина бихроматом натрия в серной кислоте при охлаждении (6).

Мы изучили многие реакции этого кетона (7, 8, 9), но здесь упомянем лишь о том, что фуранидон-3 не дает реакций энольной формы (7), что он нормальным образом реагирует с реактивом Гриньяра (8) и, что при проведении его над окисью алюминия в токе сероводорода при 350° в условиях каталитического превращения гетероциклических соединений, он не только претерпевает замену мостикового кислорода на атом серы, но и восстановление кетонной группы, находящейся в положении 3, в метиленовую, в результате чего получается тиофан (6):



В дальнейшем мы изучали реакции таких гомологов фуранидона-3, у которых вследствие исчерпывающего замещения атомов водорода в положениях 2 и 5 оставались лишь два атома водорода в положении 4. Фуранидоны-3 подобного строения вступают почти во все реакции, свойственные алициклическим кетонам и не обнаруживают каких-либо специфических химических особенностей, обусловленных наличием в их структуре циклически связанного кислорода.

Мы использовали эти кетоны, получаемые по методу Дюпона, для синтеза α -, β - и γ -дикетонов ряда фуранидина. α - и β -Дикетоны этого ряда послужили нам основой для синтеза разнообразных конденсированных гетероциклических систем, в состав которых входят фуранидиновый и какой-либо азотсодержащий цикл.

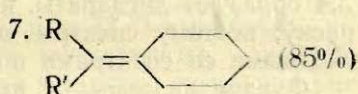
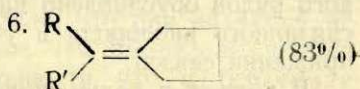
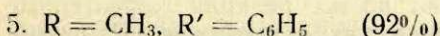
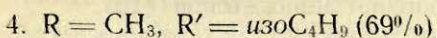
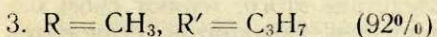
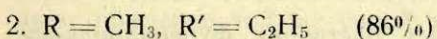
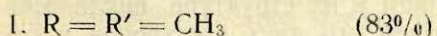
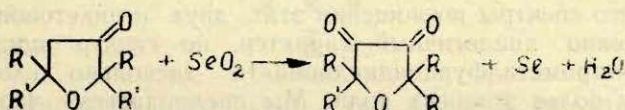
1. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ α -ДИКЕТОНОВ РЯДА ФУРАНИДИНА

Первое упоминание о фуранидиндионах-3,4 — α -дикетонах ряда фуранидина встречается в работе Дюпона (1), где указывается, что при перегонке 4-нитро-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 было получено, наряду с другими продуктами реакции, небольшое количество малиновой жидкости, которая при стоянии на воздухе давала белые кристаллы. На основании данных анализа Дюпон считал, что белое кристаллическое вещество является дигидратом 2,2,5,5-тетраметилфуранидин-

диона-3,4. В 1949 г. он же показал, что при дегидратации 2,5-диметилгександиола-2,5-диона-3,4 с незначительным выходом образуется тетраметилфуранидиндион-3,4 (10).

В 1930 г. Т. И. Темникова и П. А. Тихомолов установили, что при окислении тетра-о-толилбутиндиола хромовым ангидридом в уксусной кислоте образуется 2,2,5,5-тетра-о-толилфуранидиндион-3, 4 (11); аналогичным образом из тетрафенилбутиндиола был получен 2,2,5,5-тетрафенилфуранидиндион-3,4 (12).

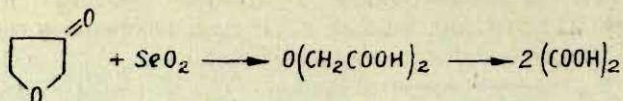
Мы разработали метод получения фуранидиндионов-3,4, имеющих в положениях 2 и 5 третичные атомы углерода, заключающийся в окислении соответствующих фуранидонов-3 двуокисью селена в среде диоксана. Этот метод мы проверили на большом числе гомологов фуранидона-3 и убедились, что он позволяет получать указанные α -дикетоны с высокими выходами. Вследствие простоты выполнения его можно рекомендовать в качестве препаративного метода получения фуранидиндионов-3,4 (13, 14, 15).



Однако этот метод не применим для синтеза таких 3,4-дикетонов ряда фуранидина, которые в положениях 2 и 5 имели бы первичные или вторичные атомы углерода; в этих случаях происходит более глубокое окисление с разрывом фуранидинового цикла.

Так, при окислении двуокисью селена самого фуранидона-3 происходил разрыв углерод-углеродной связи между положе-

ниями 3—4 цикла и продуктами реакции являлись лишь дигликолевая и щавелевая кислоты (9):



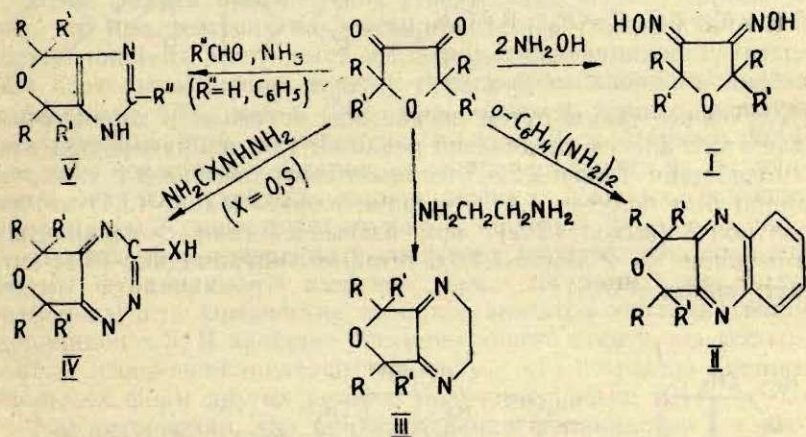
Изученные нами фуранидиндионы-3,4 обладают интересными физическими и химическими свойствами. Все эти соединения (как жидкие, так и кристаллические), также как и аналогичные α -дикетоны, описанные Т. И. Темниковой, обладают интенсивной малиновой окраской. 3,4-Дикетоны ряда фуранидина обладают характерным для всех α -дикетонов спектром поглощения, сдвинутым, однако, в сторону более длинных волн (16).

В 1956 г. Ориссон снял спектры поглощения 2,2,5,5-тетраметилфуранидиндиона-3,4 (который точно совпал с ранее снятым и опубликованным нами спектром этого соединения) и наиболее близкого его аналога — 3,3,5,5-тетраметилциклопентандиона-1,2 (17). Приведенные Ориссоном данные, показывают, что спектры поглощения этих двух α -дикетонов имеют совершенно аналогичный характер, но спектр поглощения 2,2,5,5-тетраметилфуранидиндиона-3,4 несколько сдвинут в сторону более длинных волн. Мы предполагаем, что значительное углубление окраски α -дикетонов ряда фуранидина по сравнению с окраской α -дикетонов жирного и полиметиленового рядов обусловлено наличием в их структуре циклически связанного кислорода и участием его двух электронов в сопряжении связей.

В водных и водно-спиртовых растворах фуранидиндионы-3,4 образуют дигидраты, и вследствие этого, теряют свою окраску; поэтому спектры поглощения дигидратов становятся сходными со спектрами поглощения монокетонов (16).

Фуранидиндионы-3,4 являются весьма реакционноспособными соединениями и вступают во все реакции характерные для алифатических и алициклических α -дикетонов. С гидроксиламином они дают диоксимы (13, 14) (I), являющиеся, как например, диоксим 2,5-диметил-2,5диэтилфуранидиндиона-3,4 несколько более чувствительными реактивами на никель, чем общепринятый диметилглиоксим. С о-фенилендиамином — характернейшим реактивом для α -дикарбонильных соединений, — фуранидиндионы-3,4 дают фуранидино-(3, 4)-хиноксаины (13, 15, 18) (II). С этилендиамином фуранидиндионы-3,4 образуют фуранидино-3,4)-дигидропиразины (13, 15, 18) (III). С семикарбазидом и тиосемикарбазидом фуранидиндио-

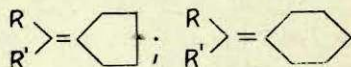
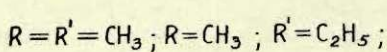
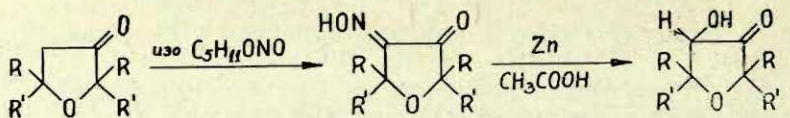
ны-3,4 образуют интересные конденсированные системы — 3-окси- и соответственно, 3-меркаптофуранидино-(3,4)-триазины-(1,2,4) (18) (IV). Фуранидино-(3,4)-имидазолы, легко получают из фуранидиндионов-3,4 при взаимодействии их с альдегидами и аммиаком (13, 18) (V).



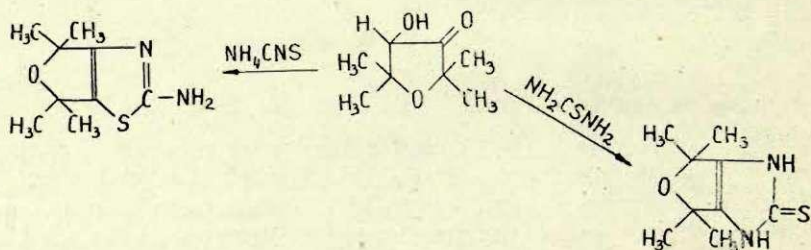
Мы изучили детально физико-химические свойства фуранидино-(3,4)-имидазольных систем. Изучение константы кислотности и основности фуранидино-(3,4)-имидазолов с помощью потенциометрического метода показало, что они являются несколько более слабыми основаниями, чем имидазолы и обладают примерно той же силой основности что и бензимидазол (19).

В химических реакциях фуранидино-(3,4)-имидазолы подобны имидазолу — образуют соли, иодметилаты, основания Манниха, претерпевают при действии уксусного ангидрида раскрытие имидазольного цикла с образованием диацилированных диаминов, окисляются с разрушением фуранидинового цикла, давая 4,5-имидазолдикарбоновую кислоту (19).

Фуранидино-(3,4)-имидазолтионы и фуранидино-(3,4)-аминотриазолы мы получили несколько иным путем — из 4-окситетраалкилфуранидионов-3. Мы установили, что 4-изонитрозо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидоны-3, образующиеся с хорошим выходом (50—70%) при взаимодействии тетраалкилфуранидионов-3 с изоамилнитритом, при последующем восстановлении цинком в 50%-ной уксусной кислоте, вместо ожидаемых аминокетонов образуют оксикетоны (выход 70%):



Полученные таким путем оксикетоны вступали в характерные для этого класса соединений реакции: так, например, при взаимодействии 4-окси-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 с тиомочевинной был получен 4,4,6,6-тетраметилфуранидино-(3,4)-имидазолтион-2 (выход 45%); при взаимодействии с роданистым аммонием — 2-амино-4,4,6,6-тетраметилфуранидино-(3,4)-тиазол (выход (90%)):



II. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ β -ДИКЕТОНОВ РЯДА ФУРАНИДИНА

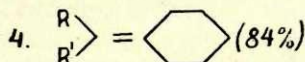
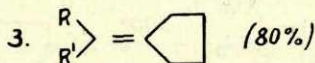
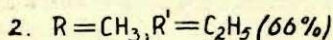
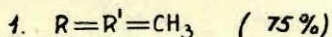
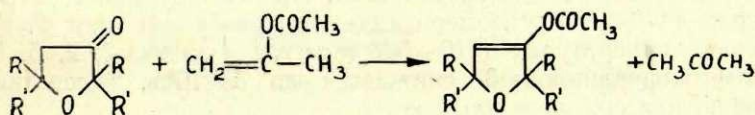
Фуранидоны-3, подобно алициклическим кетонам, в обычных условиях существуют в кетонной форме и не дают положительной реакции на присутствие энольной формы (реакция с раствором хлорного железа). О производных энольной формы этих соединений известно лишь очень немногое. Так, Дюпон (1) указывает, что при действии натрия или калия на 2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 образуется металлическое производное энольной формы, которое под влиянием кислоты регенерирует исходный кетон, а при нагревании с бромистым этилом в запаянных трубках при 100° образует 3-этокси-2,2,5,5-тетраметилдигидрофуран. При действии концентрированной серной кислоты Дюпон получил белое аморфное вещество, ко-

торое он принял за сульфат энольной формы указанного тетраметилфуранидона-3. Таким образом, можно считать, что в обычных условиях фуранидоны-3 существуют в кетонной форме, а производные энольной формы образуются лишь при воздействии очень энергичных реагентов.

Этим фактам противоречит утверждение Ф. Я. Первеева о том, что при действии на 3-метил-оксидо-2,3-гексин-4 30%-ной серной кислоты получается 2,4,5-триметилфуранидон-3 (который дает интенсивную окраску с раствором хлорного железа и содержит 85% энла (20). Мы полагаем, однако, что при изомеризации этой ацетиленовой α -окиси Ф. Я. Первеев получил иное соединение, которое он ошибочно принял за фуранидон-3, ибо, как уже указывалось выше, в обычных условиях фуранидоны-3 существуют только в кетонной форме.

Поскольку о получении и свойствах производных энольной формы фуранидинов-3 известно мало, мы попытались получить и изучить химические свойства ацетатов энольных форм фуранидонов-3. В качестве ацетилирующего агента мы использовали изопропенилацетат, поскольку с его помощью ацетаты энольных форм других кетонов получается легко (21).

Мы установили, что при нагревании фуранидонов-3 с изопропенилацетатом в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты или *n*-толуолсульфокислоты, при непрерывной отгонке образующегося ацетона, получают ацетаты их энольной формы с выходом 65—85%, считая на вступивший в реакцию кетон:

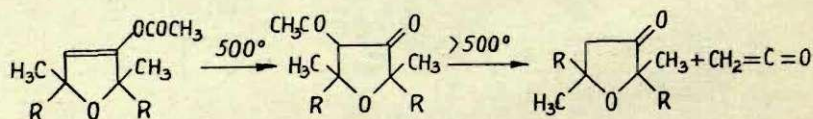


Этот метод можно рекомендовать в качестве препаративного метода получения энолацетатов кетонов ряда фуранидона-3 (22). Следует отметить, что попытка получить энолацетаты действием уксусного ангидрида на фуранидоны-3 не дала положительного результата.

Известно, что энолацетаты кетонов способны к изомеризации (термической или каталитической) в β -дикетоны: так, например, изопропенилацетат изомеризуется в ацетилацетон с выходом 70—83% при действии трехфтористого бора или при проведении через трубку, нагретую до 450—500° (21, 23). В связи с этим представлялось весьма интересным осуществить изомеризацию полученных нами энолацетатов кетонов ряда фуранидина, так как 4-ацетилфуранидоны-3 — т. е. β -дикетоны ряда фуранидона, которые должны были бы образоваться при этой реакции, совершенно не исследованы.

Изомеризация энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 при помощи фтористого бора оказалась неосуществимой, так как при низких температурах — 20—40° реакция не происходила, а при более высоких — 10—5° — после некоторого индукционного периода — внезапно возникала бурная реакция, вызывавшая полное осмоление реакционной массы.

При проведении же энолацетата 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 через кварцевую трубку, наполненную стеклянной ватой и нагретую до 500°, изомеризация имела место, и мы получили 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 (выход 36,5%). Эта термическая изомеризация происходит в очень узком температурном интервале (при 500°) и при определенном, коротком времени воздействия. При более низких температурах (450—480°) изомеризация не происходит, при более высоких температурах (510—520°) выход 4-ацетил-2, 2, 5, 5-тетраметилфуранидона-3 снижается до 5—10%, вследствие расщепления его на кетон и кетен:

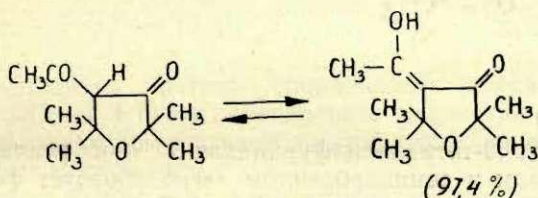


1. $\text{R} = \text{CH}_3$
2. $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

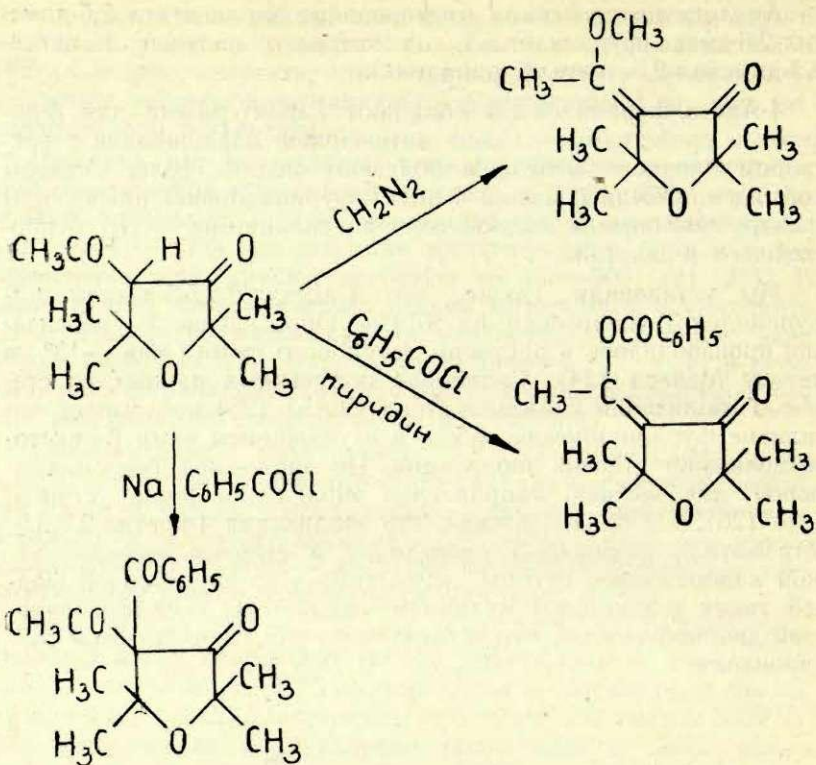
Аналогично протекала изомеризация энолацетата 2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидона-3, из которого получен 4-ацетил-2,5-диметил-2,5-диэтилфуранидон-3.

4-Ацетилфуранидоны-3 обладают характерными для β -дикетонов свойствами — дают интенсивное окрашивание с раствором хлорного железа и образуют медные соли. Спектры поглощения медных солей 4-ацетилфуранидонов-3 аналогичны спектру поглощения медной соли ацетилацетона — этого простейшего β -дикетона.

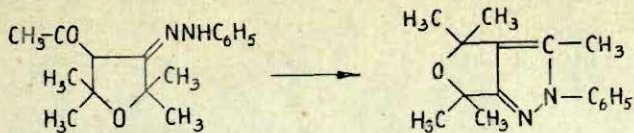
Мы установили также, что 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 энолизирован на 97,4%. Определение % энолизации производилось в растворе метилового спирта при -13° по методу Мейера (24). Сравнение полученных данных со степенью энолизации бензоилацетона (90%) (25) показывает, что наличие фуранидинового цикла в изучавшемся нами β -дикетоне повышает степень энолизации. По аналогии с бензоилкамфорой, для которой направление энолизации точно установлено (26), мы предположили, что энолизация 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 происходит в сторону экзоциклической карбонильной группы, вследствие чего таутомерной формой таких β -дикетонов являются оксикетоны с семициклической двойной связью, что и было нами доказано методом озонирования.



Подобно β -дикетонам алициклического ряда 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 дает, в зависимости от условий реакции, O- или C-производные. Так, при действии на него диазометана мы получили O-метилловый эфир, при действии хлористого бензоила в пиридине — O-бензоат, а при действии хлористого бензоила на натриевое производное был получен 4-ацетил-4-бензоил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3. Все эти реакции протекают с хорошими выходами (80—90%).

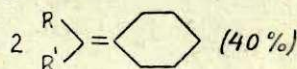
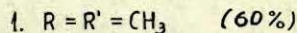
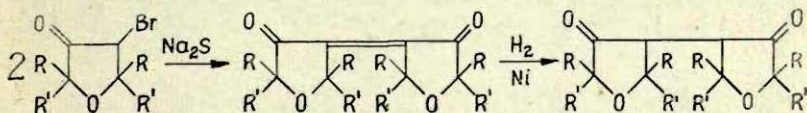


4-Ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3 при реакции с фенилгидразином и семикарбазидом легко образует фенилгидразон и, соответственно, семикарбазон. Оказалось, однако, что получить из этих производных фенилпиразол или, соответственно, амид пиразолкарбоновой кислоты значительно труднее, чем из таких же производных алифатических или алициклических β -дикетонных. Так, известно, что 1-фенил-2-метилпиразол получается из ацетилацетона и фенилгидразина уже при кратковременном взаимодействии (27), тогда как для получения 1-фенил-3,3,5,5,6-пентаметилфуранидино-(3,4)-пиразола потребовались более жесткие условия и он был получен лишь при получасовом нагревании фенилгидразона 4-ацетил-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 в расплаве хлористого цинка при 180° :



III. СИНТЕЗ γ -ДИКЕТОНОВ РЯДА ФУРАНИДИНА

При изучении реакций α -бромкетонов ряда фуранидина мы установили, что бром в этих соединениях не обладает той подвижностью, которая характерна для галогена в α -галогенкетонах. Однако, при обработке α -бромкетонов фуранидинового ряда сульфидом натрия при 135—140° легко происходит отщепление бромистого водорода и две молекулы кетона конденсируются с образованием γ -дикетона, содержащего два фуранидиновых цикла:



Вследствие наличия системы сопряженных двойных связей $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ эти непредельные γ -дикетоны ряда фуранидина обладают интенсивной желтой окраской и характерным спектром поглощения.

При гидрировании этих непредельных γ -дикетонов в присутствии скелетного никелевого катализатора, мы получили насыщенные γ -дикетоны — вещества белого цвета. Следует отметить, что первый γ -дикетон этого ряда впервые был получен Дюпоном (28) с незначительным выходом при действии щелочи на 4-бром-2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3.

Все изложенное показывает, что фуранидоны-3 (тетрагидрофураноны-3) являются весьма реакционноспособными веществами, из которых легко можно получать как α -, так и β - и γ -дикетоны ряда фуранидина.

α - и β -Дикетоны ряда фуранидина могут с успехом применяться для синтеза конденсированных систем, в которых с

фуранидиновым циклом сконденсированы хиноксалиновый, дигидропиразиновый, окситриазинный, меркаптотриазинный, имидазольный, и пиразольный циклы.

ЛИТЕРАТУРА

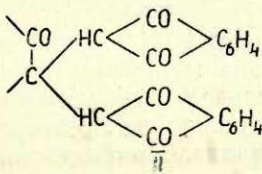
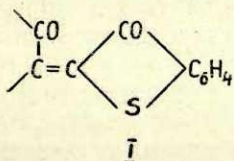
1. G. Dupont, Ann. Chim. (8), **30**, 485 (1913).
2. J. Froning and G. Hennion, J. Am. Chem. Soc. **62**, 653 (1940); И. Н. Назаров и Л. Н. Иванова, ЖОХ, **26**, 186 (1954).
3. N. Lozach, Bull. Soc. Chim. **11**, 514 (1944); A. Johnson, J. Chem. Soc. 1009 (1946).
4. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицына и Е. К. Бриге, ДАН СССР, **62**, 645 (1948).
5. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 287 (1949).
6. Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицына и Л. А. Савина, ДАН СССР **86**, 91 (1952).
7. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев и Ю. М. Поликарпов, ЖОХ, **25**, 1571 (1955).
8. Ю. К. Юрьев, Е. М. Лукина и И. К. Коробицына, ЖОХ, **24**, 1238 (1954).
9. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев и Е. М. Лукина, ЖОХ, **25**, 563 (1955).
10. G. Dupont, R. Dulou et D. Lefort, Bull. Soc. Chim. (5) **16**, 789 (1949).
11. Т. И. Темникова и П. А. Тихомолв, ЖРХО, **62**, 1217 (1930).
12. П. А. Тихомолов и А. Е. Дружинин, ЖОХ, **7**, 869 (1937); В. Д. Яснопольский, ЖОХ, **18**, 1789 (1948).
13. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев и О. И. Нефедова, ЖОХ, **24**, 188 (1954).
14. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, Ю. А. Чебурков и Е. М. Лукина, ЖОХ, **25**, 734 (1955).
15. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев и К. В. Кузнецова, ЖОХ, **27**, 1792, (1957).
16. И. К. Коробицына, Л. А. Казицына и Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **25**, 1394 (1955).
17. C. Sandris et G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. 958 (1956).
18. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, Ю. А. Чебурков и Е. М. Лукина, ЖОХ, **26**, 2058 (1956).
19. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, И. Г. Жукова, ЖОХ, **27**, 1582, (1957).
20. Ф. Я. Первеев и Н. И. Кудряшова, ЖОХ, **24**, 1375 (1954); Вестник ЛГУ, № 10, 107—109 (1956).
21. H. Hagemeier, Jr. Dull, Indastr. Eng. Chem. **41**, 2920 (1949).
22. И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, И. Г. Жукова, В. И. Кувшинсва и Н. Гайдамович, ДАН СССР (1957) в печати.
23. F. Joung, F. Frostick, J. Sanderson and Ch. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3635 (1950), **74**, 3228, 3231 (1952).
24. K. Mayer, Lieb. Ann. **380**, 212 (1911).
25. K. Mayer, Ber. **47**, 828 (1914).
26. M. Foster, J. Chem. Soc. **83**, 98 (1903).
27. L. Knorr, Ber. **20**, 1104 (1887).
28. H. Richet, R. Dulou et G. Dupont, Bull. Soc. Chim. [5], **14**, 693 (1947).

Л. С. Гейта

СОЕДИНЕНИЯ С ДВУМЯ ГЕМИНАЛЬНЫМИ ИНДАНДИОНОВЫМИ ГРУППАМИ В МОЛЕКУЛЕ

Водородные атомы активной метиленовой группы индандиона, как β -дикетона, легко конденсируются с карбонильными соединениями. При этом вступают в реакцию оба атома водорода и получаются соединения с двойной связью. Практически эту реакцию используют при получении из дикарбонильных соединений индигоидных красителей.

В ряду фенантрена и аценафтена упомянутые красители получены конденсацией фенантренхинона и аценафтенхинона с индоксилем, окситионафтенем (I) и его производными^{1, 2}. Хотя по структуре индандион и является аналогом упомянутых соединений, при его конденсации с фенантренхиноном и аценафтенхиноном получаются бесцветные вещества — дииндандионилпроизводные (II), содержащие две индандионовые группы при одном углеродном атоме³⁻⁵.

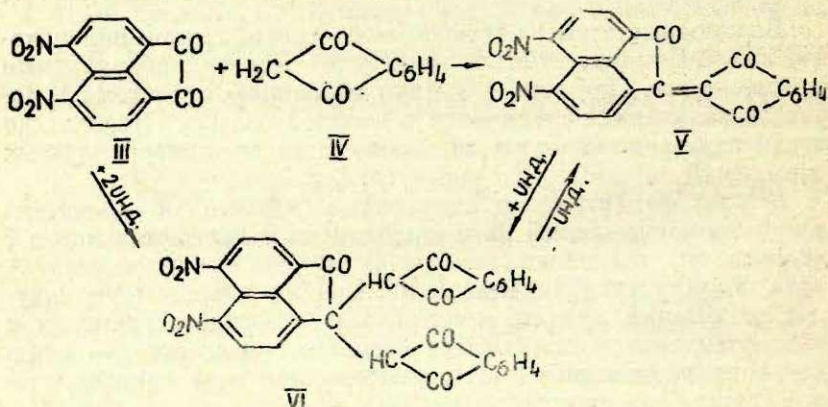


Факт, что при конденсации не получены индигоидные вещества, можно объяснить большей реакционной способностью активных водородных атомов индандиона по сравнению с индоксилем и окситионафтенем. Активные водородные атомы метиленовых групп индандиона обладают большей подвижностью, так как активируются двумя карбонильными группами, притягивающими электроны. Вместе с тем, водородные атомы метиленовой группы становятся более положительными и легче отрываются от молекулы. Поэтому индандион может присоединяться по месту активной двойной связи.

Возможно, что при конденсации индандиона с хинонами в условиях реакции в качестве промежуточных продуктов образуются индигоидные соединения, но они сейчас присоединяют

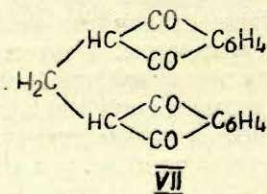
еще одну молекулу индандиона с образованием дииндандионилпроизводных.

В ряду фенантрена выделение подобного промежуточного продукта не увенчалось успехом, но это удалось в ряду аценафтена ⁶. При конденсации динитроаценафтенхинона (III) с индандионом (IV) сперва образуется мало растворимый 2-индандионилен-5,6-динитроаценафтенон-1 (V) в виде красных кристаллов. При более продолжительном нагревании красные кристаллы превращаются в белое вещество — дииндандионил-5,6-динитроаценафтенон (VI).



Дииндандионил-динитроаценафтенон, а также дииндандионил-аценафтенон, в свою очередь, могут отщепить молекулу индандиона и перейти в индандионилпроизводные; последние в определенных условиях опять присоединяют вторую молекулу индандиона по активной двойной связи с образованием дииндандионилпроизводного. Таким образом в зависимости от условий, возможно течение реакции в обоих направлениях.

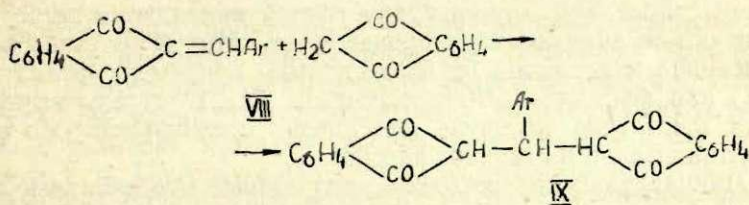
Дииндандионилпроизводные могут быть получены также при конденсации индандиона с альдегидами. Самое простое производное, которое можно рассматривать и как прототип всей этой группы, приготовили Радулеску и Георгеску, конденсацией индандиона с формальдегидом, а именно метиленбисиндандион или дииндандионилметан ⁷ (VII).



Как известно, индандион легко конденсируется и с другими альдегидами, особенно с ароматическими, образуя арилидениндандионы (VIII)^{8, 9, 10}.

Последние по существу являются индандиониленпроизводными и поэтому можно было ожидать, что они будут присоединять вторую молекулу индандиона с образованием дииндандионилпроизводных.

При систематическом изучении присоединения индандиона к различным арилидениндандионам выяснилось, что эта реакция часто протекает так же легко, как и с вышеупомянутыми индандиониленпроизводными. Так например, бензалиндандион с индандионом легко дает фенилдииндандионилметан (IX).



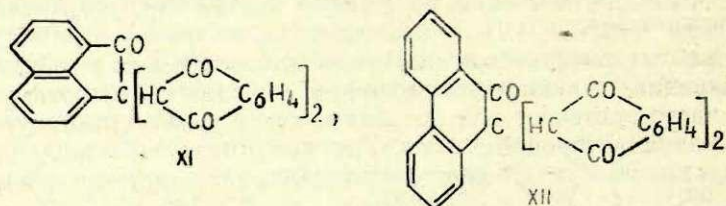
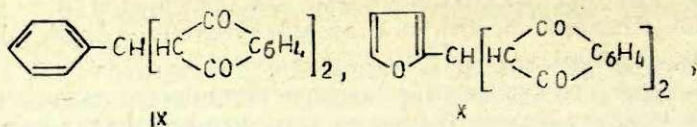
Еще легче присоединяют индандион о- и п-нитробензалиндандионы¹¹.

Все эти дииндандионовые соединения можно получить и в одной фазе, нагревая соответствующий альдегид непосредственно с двумя молекулами индандиона¹¹.

Попытки присоединить индандион к арилидениндандионам, содержащим окси-, метокси- или аминогруппы, оказались безуспешными. Дииндандионовые соединения здесь не получают и при непосредственной конденсации индандиона с альдегидами. Опыты проводились с о-оксибензал-, анизал-, 3-метокси-4-оксибензал-, пиперонал- и п-диметиламинобензал-индандионами.

Очевидно, электрофильные заместители в арилидениндандионах способствуют присоединению индандиона по этой двойной связи; нуклеофильные заместители, наоборот, затрудняют это присоединение.

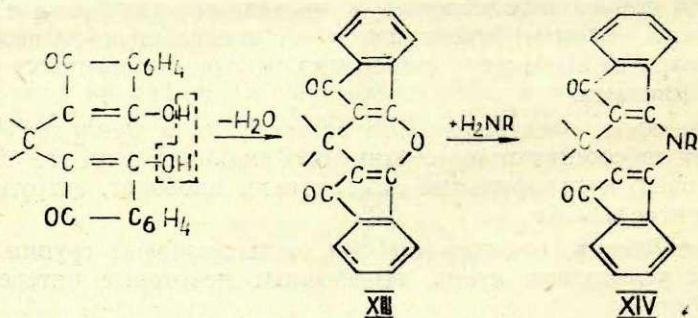
Соединения, содержащие две индандионовые группы при одном углеродном атоме, показывают некоторые интересные свойства.



Одна молекула индандиона в этих соединениях связана гораздо слабее, чем другая. Одну группу индандиона легче отщепляют те дииндандионилпроизводные, которые получены конденсацией индандиона с альдегидами, например, фенил — (IX) или фурилдииндандионилметаны (X). В отдельных случаях здесь одна молекула индандиона отщепляется уже при кристаллизации из горячих растворов.

Дииндандионилпроизводные, полученные конденсацией индандиона с хинонами, т. е. дииндандионилаценафтеноны (XI) и дииндандионилфенантроны (XII) более устойчивы, особенно последние. Одну группу индандиона от дииндандионилфенантронов удалось отщепить только в процессе бромирования или взаимодействием с анилином.

Дииндандионовые соединения содержат два энолизируемых водорода и поэтому легко растворяются в щелочах, образуя соли. Это красные или краснобурые кристаллы. Легче всего удастся изолировать соли дииндандионилфенантронов, уже труднее соли дииндандионилаценафтенонов и нитрованных дииндандионилаценафтенонов; их щелочные растворы быстро темнеют и осмолняются.



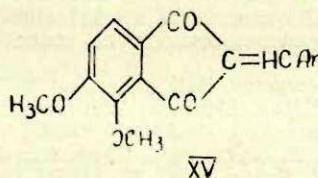
Для дииндандионилпроизводных характерно то, что при действии водоотнимающих веществ, они переходят в соответствующие пираны (XIII), а последние при действии аммиака и аминов — в дигидропиридины (XIV)^{3, 12, 13}. В пираны сравнительно легко циклизируются все полученные дииндандионовые соединения, но превращение этих пиранов в соответствующие дигидропиридины происходит с различной степенью легкости.

Аммиак и алифатические амины легко реагируют с дибензоилленпираном с заменой кислородного мостика на азот и образованием дибензоиллен-дигидропиридина.¹³

С аммиаком и аминами легко реагируют и пираны ряда фенантрена. Напротив, пираны ряда аценафтена, а также фенилдибензоилленпираны часто удается превратить в соответствующие дигидропиридины только действием жидкого аммиака.

Некоторые из полученных дииндандионовых соединений показывают известную физиологическую активность. Так, например, дииндандионилаценафтенон является хорошим антикоагулянтом крови¹⁴, натриевая соль дииндандионилфенантрона показывает довольно сильное бактериостатическое действие и т. д. Поэтому было интересно заменить в указанных соединениях индандионовую группу на диметоксииндандионовую, с целью выяснить, как изменится физиологическое действие под влиянием метоксигрупп.

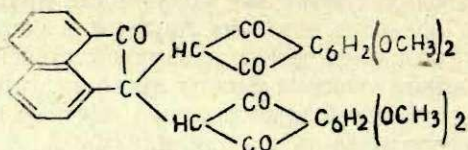
Конденсация 4,5-диметоксииндандиона с ароматическими альдегидами не дала бис-(диметоксииндандионил)-производных. Происходит сильное осмоление и удается изолировать только арилидендиметоксииндандионы (XV), являющиеся постоянными соединениями.



Не удалось присоединить к арилидендиметоксииндандионам и индандион. Реакция или вообще не наступает, или, как это бывает в случаях с *p*- и *m*-нитробензалдиметоксииндандионами, индандион вытесняет из этих соединений диметоксииндандион, с образованием дииндандионовых соединений.

Конденсацией диметоксииндандиона с аценафтенхинонами во всех случаях получены соответствующие бис-(диметокси-

индандионил)-аценафтеноны (XVI). Легче всего реакция происходит с динитроаценафтенхиноном. В общем можно сказать, что реакции с диметоксининдандионом происходят труднее, чем с индандионом, и легче наступает осмоление.



XVI

Полученные бис-(диметоксининдандионил)-производные циклизуются в соответствующие пираны подобно уже рассмотренным дииндандионилпроизводным. Получить из бис-(диметоксининдандионил)-производных дигидропиридина, удастся только при действии жидкого аммиака.

Таким образом, исходя из легко доступных индандионов и хинонов или альдегидов, мы просто переходим к сложным гетероциклическим соединениям — производным пирана и пиридина.

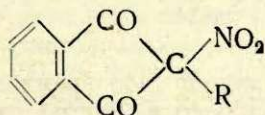
ЛИТЕРАТУРА

1. P. Friedländer, W. Hercog, G. Voss, Ber., 55, 1591 (1922).
2. В. М. Родионов, Б. М. Богословский и А. М. Федорова, Лаб. руков. по химии промежуточных продуктов и красителей. М. 195 (1948).
3. Г. Я. Ванаг и Л. С. Гейта, Докл. АН СССР 95 № 2 277 (1954).
4. Г. Ванаг и Л. Гейта, Изв. АН Латв. ССР, Nr. 4 (93) 153 (1955).
5. Г. Я. Ванаг и Л. С. Гейта, ЖОХ 26, 511 (1956).
6. Л. С. Гейта, Автореферат диссерт. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук, Рига (1954).
7. D. Radulescu, V. Georgescu, Bull. soc. chim. [4] 37 1064 (1925).
8. W. Wislicenus, A. Kötzle, Lieb. Ann. 252, 75 (1889).
9. M. Jonescu, Bull. soc. chim. [4] 47, 210 (1930).
10. V. Petrov, J. Saper, B. Sturgeon, J. Chem. Soc. 1949, 2136.
11. Л. С. Гейта и Г. Я. Ванаг, ЖОХ 27, (1957) (печатается).
12. Г. Я. Ванаг и Л. С. Гейта, ЖОХ 26, 746 (1956).
13. Л. С. Гейта и Г. Я. Ванаг, ЖОХ 27, 977 (1957).
14. Г. Я. Ванаг, С. А. Гиллер, Л. С. Гейта, З. Д. Блексмит, В. Н. Коваленко и М. А. Котовщикова, Фармакология и Токсикология 6, 23 (1956).

Л. П. Залукаев и Э. В. Ванаг

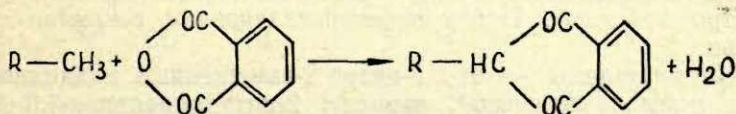
НИТРОВАНИЕ ФТАЛОНОВ И РАСЩЕПЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ НИТРОВАНИЯ ОСНОВАНИЯМИ

В 1934 г. в литературе отмечено, что 2-нитро-2-фенилин-дандион-1,3 под действием едкого натра распадается на фталевую кислоту и фенилнитрометан¹. Эта реакция расширена в нашей лаборатории и на другие 2-нитро-2-замещенные индандионы^{2, 3}.

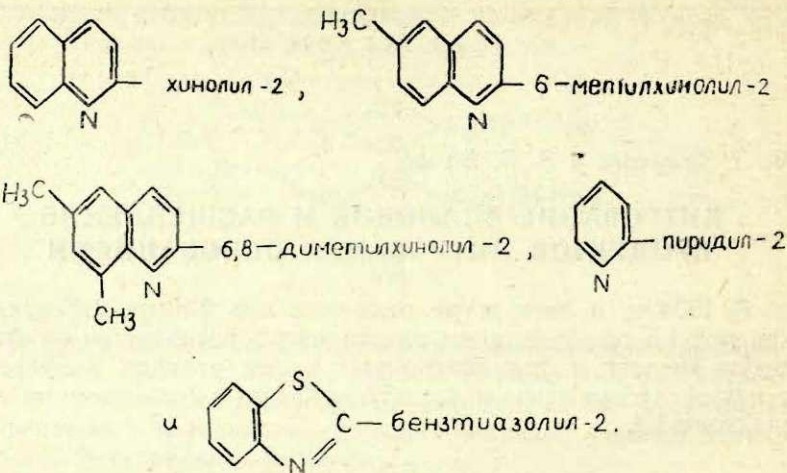


Последние получены прямым нитрованием 2-замещенных индандионов; таким образом 2-нитро-2-замещенные индандионы стали легко доступным исходным материалом для получения замещенных нитрометанов, как с ароматическим, так и с гетероциклическим заместителем. Разработан метод получения замещенных нитрометанов и исследована зависимость их выхода от природы радикала. Так, например, выход фенилнитрометана 63%, п-нитрофенилнитрометана 83%, м-нитрофенилнитрометана 70%, п-нитробензилнитрометана 70%, п-метоксифенилнитрометана 19% от теории.

Фталоны являются 2-замещенными индандионами с гетероциклическим заместителем. Сами фталоны-соединения уже давно известные и легко доступные. Они получают спеканием фталевого ангидрида при 200—220° с гетероциклическими основаниями, имеющими в α -положении к азоту активную метильную группу.



Нами исследованы фталоны, в которых радикал R

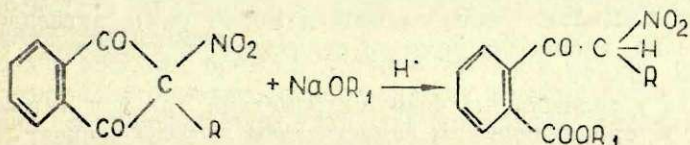


Нитрование фталонов в свое время привлекало внимание исследователей. Так Эйбнер и Ланге⁴ описали продукт, полученный ими пропусканием окислов азота в раствор хинофталона в ледяной уксусной кислоте. Они получили вещество с т. пл. 140° и без оснований принимали, что это 2-нитро-2-хинолилиндандион-1,3, хотя с равной степенью вероятности могли образоваться продукты нитрозирования или эфиры азотистой кислоты, тем более, что при его обработке кислотами или щелочью они получили исходный хинофталон. Нитрохинофталон, полученный нами, отличается по своим свойствам от этого соединения.

Нитрование фталонов⁵ идет очень легко при растворении их в азотной кислоте уд. веса 1,44 или же в смеси азотной и ледяной уксусной кислот. В большинстве случаев фталон растворяется при взбалтывании его с нитрующим агентом в течении нескольких секунд при комнатной температуре. Реакция нитрования окончена, когда из бурого раствора начинают выделяться окислы азота. Реакционная смесь выливается в воду. Продукт нитрования выпадает в виде белых или желтоватых хлопьев, которые при стоянии на воздухе в сыром виде быстро краснеют. После перекристаллизации вещество стабильно.

Нитрофталоны — это 2-нитро-2-замещенные индандионы. Уже раньше выяснено⁶, что сам 2-нитроиндандион-1,3 при продолжительном кипячении со спиртами расщепляет свое

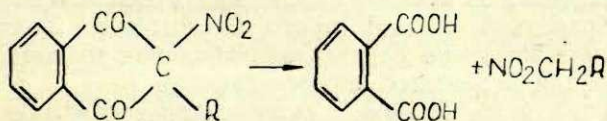
пятичленное кольцо и превращается в эфир α -нитроацетофенон-о-карбоновой кислоты. Оказалось, что при действии алкоголятов на 2-нитро-2-замещенные индандионы эфиры получаются очень легко: достаточно растворить замещенный нитроиндандион при комнатной температуре в 3%-ом растворе метилата или этилата натрия в соответствующем спирте. При подкислении выпадает эфир α -нитро- α -замещенной ацетофенон-о-карбоновой кислоты в виде желтого кристаллического вещества ⁶:



Вместо алкоголятов можно употреблять и другие основные агенты, например, пиридин. Поэтому в случае 2-нитро-2-замещенных индандионов с основным замещающим радикалом не нужно и присутствие алкоголята — достаточно прокипятить нитрофталон минут 15—30 со спиртом, чтобы получить эфиры. Так бывает в случаях с хинолил-, метилхинолил- и пиридил-радикалами, но чтобы получить эфиры α -нитро- α -бензтиазолилацетофенон-о-карбоновой кислоты, надо подействовать на 2-нитро-2-бензтиазолилиндандион-1,3 алкоголятами.

Эфиры α -нитро- α -замещенных ацетофенон-о-карбоновых кислот получаются с хорошими выходами в порядке 70—80%. Это — хорошо кристаллизующиеся стабильные вещества, имеющие характерные точки плавления. В дальнейшей работе намечается их восстановление с целью получения производных изохинолина, которые могут быть проверены на их биологическую активность или могут найти применение в качестве аналитических реагентов.

Если нитрофталоны обрабатывать не спиртовым раствором алкоголята, а водной едкой щелочью, они распадаются на фталевую кислоту и на нитрометан с гетероциклическим радикалом ⁷:



Приготовление этих замещенных нитрометанов простое. Для этого даже необязательно получать 2-нитро-2-замещен-

ный индандион в чистом виде, а можно использовать неочищенный продукт. Нитрофталон растворяют в 10%-ом водном растворе едкого натра при сильном перемешивании при комнатной или немного повышенной температуре (до 70°). В течении 1/2-часа обыкновенно почти весь нитрофталон растворяется. Подкислением раствора разбавленной уксусной кислотой выделяют замещенный нитрометан. Последний обычно получается в виде желтого осадка, но в случае хинолилнитрометана сначала выпадает желтый осадок, который в течении нескольких минут превращается в коричневую пластическую массу; последняя через несколько минут опять затвердевает. Очевидно, хинолилнитрометан существует в нескольких таутомерных формах.

Как у производных фенилнитрометана, так и у нитрометанов с гетероциклическим заместителем выходы зависят от замещающего радикала. Так 2-нитрометилхинолин (хинолилнитрометан) получен с выходом 54%, 6-метил-2-нитрометилхинолин — 48%, 6,8-диметил-2-нитрометилхинолин 35% от теории. 2-нитрометилпиридин пока в чистом виде получить не удалось, он выделен только в виде пикрата. Но эфиры α -нитро- α -пиридилацетофенон-о-карбоновой кислоты, как уже раньше отмечалось, получены с хорошими выходами.

2-нитрометилбензтиазол получен обычным путем, обработкой нитробензтиазофталона щелочью, но, сравнительно с другими замещенными нитрометанами, его труднее очистить. Судить о степени чистоты можно по данным анализа, но точка плавления не характерна для этого соединения: оно плавится в интервале 1—2° в пределах температуры 120—130°.

Киприанов и Смазная-Ильина⁸ конденсировали о-аминофенол с нитроуксусным эфиром и полученному продукту без достаточных доказательств структуры приписали формулу 2-нитрометилбензтиазола. Но этот продукт отличается по своим свойствам от 2-нитрометилбензтиазола, полученного нами.

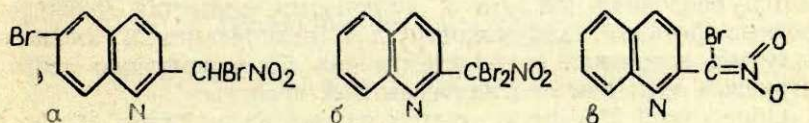
Так как мы доказали структурные элементы 2-нитрометилбензтиазола, то мы уверены, что наш продукт действительно 2-нитрометилбензтиазол. Алифатическую нитрогруппу мы доказали биндоновой реакцией после восстановления ее в аминокислотную. Обработкой 80%-ой серной кислотой из 2-нитрометилбензтиазола получена бензтиазолкарбоновая кислота, что характерно для первичных нитросоединений.

Свойства нитрометанов с гетероциклическим заместителем исследованы на примере 2-нитрометилхинолина, ибо это соединение было самым доступным представителем этого класса.

2-нитрометилхинолин кристаллизуется из спирта в крупных коричневых кристаллах с характерным фиолетовым блеском поверхности. В щелочном растворе он, очевидно, существует в форме нитроновой кислоты и дает соли. Калиевая и аммониевая соли получены в чистом виде. С другой стороны, вещество носит основной характер: в безводном эфире с сухим хлористым водородом оно дает хлористоводородную соль, которая довольно легко гидролизуется.

Хинолилнитрометан легко реагирует с галогенами, причем в зависимости от условий реакции получены как моно-, так и дигалогенпроизводные.

Если к раствору брома в ледяной уксусной кислоте прибавить хинолилнитрометан, он растворяется и раствор при взбалтывании обесцвечивается уже при комнатной температуре. При разбавлении водой выпадает дибромхинолилнитрометан. Один атом брома отщепляется при кипячении дибромпродукта в водно-спиртовом растворе едкого натра, но второй устойчив против действия щелочей, поэтому мы сперва и приняли, что один атом брома находится в боковой цепи, а другой — в кольце (форм. а).



Но при более подробном исследовании монобромпродукта оказалось, что бром все-таки не в кольце, ибо он довольно легко отщепляется при обработке хлористым бензоилом. Также УФ-спектры хинолилнитрометана и его моно- и дигалогенпроизводных носят сходный характер. Значит, для дибромхинолилнитрометана приемлема формула «б». Устойчивость атома брома в монобромхинолилнитрометане против действия щелочей, очевидно, можно объяснить тем, что связь брома с углеродом в солях нитроновой кислоты приближается по характеру к ароматической (форм. в).

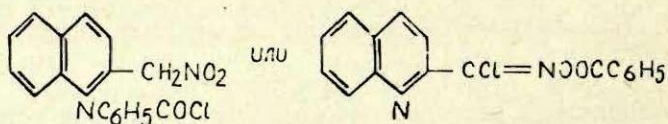
Монобромхинолилнитрометан можно получить и прямым бромированием хинолилнитрометана, если при бромировании к его раствору в ледяной уксусной кислоте прибавить немного серной кислоты.

Так же получены моно- и дихлорхинолилнитрометаны. Вообще моно- и дихлорхинолилнитрометаны ведут себя так же, как и моно- и дибромпроизводные.

Интересным оказалось взаимодействие замещенных нитрометанов с ацилхлоридами. В литературе имеется указание, что

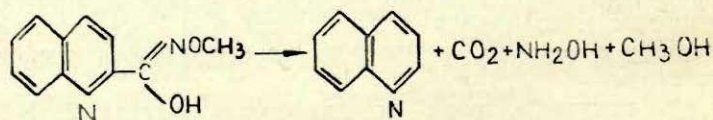
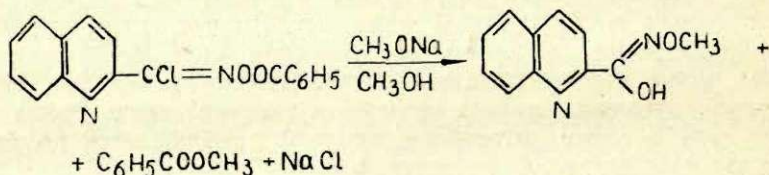
фенилнитрометан в ациформе в присутствии пиридина реагирует с хлористым бензоилом, причем получается производное гидроксамовой кислоты, а именно — бензоилированный хлорид бензгидроксамовой кислоты⁹.

Хинолилнитрометан легко реагирует с хлористым бензоилом. При нагревании обоих компонентов почти до кипения хинолилнитрометан растворяется, и при охлаждении раствора выпадает продукт взаимодействия. Полученный продукт содержит галоген, так что он не является продуктом настоящего бензоилирования. Остаются две возможности: или это молекулярное соединение обоих компонентов, или же бензоилированный хлорид хинолингидроксамовой кислоты:



Большинство фактов говорят в пользу второй формулы. При обработке вещества 80%-ой серной кислотой, отщепляется бензойная кислота и получаются вещества, дающие цветные реакции, характерные для гидроксамовых кислот. Получена натриевая соль, отвечающая по содержанию азота натриевой соли хинолингидроксамовой кислоты.

Обработкой 3%-ым метилатом натрия из продукта «бензоилирования» получен метилбензоат и маслообразный продукт, который при перегонке претерпевает термическое разложение, и в качестве конечного продукта дает хинолин. Реакция, вероятно, идет по схеме



Расщеплением продукта «бензоилирования» получить обратно исходный хинолилнитрометан не удалось.

Выше описанный продукт получен не только действием хлористого бензоила на хинолилнитрометан, но также на некоторые его производные. Соответствующие продукты взаимодействия с хлористым бензоилом получены и из нитрометилбензтиазола и из п-нитрофенил-нитрометана.

В заключение можно отметить, что в результате нашей работы целый ряд до сих пор неизвестных нитрометанов с гетероциклическим заместителем стали легко доступными веществами. Изучены свойства и доказаны структурные элементы этих соединений.

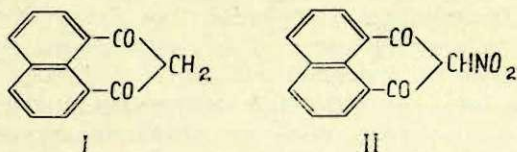
ЛИТЕРАТУРА

1. *I. Keimatsu*, Zentrblt. 1934, I, 2746.
2. *Л. Залукаев*, Изв. АН Латв. ССР 8 (49), 1303 (1951); 1 (54), 147 (1952); 11 (64), 129 (1952); 4, 87 (1953).
3. *Л. Залукаев* и *Э. Ванаг*, ДАН 4, 619 (1955); ЖОХ 26, 607 (1956).
4. *A. Eibner, O. Lange*, App. 315, 342 (1901).
5. *Л. Залукаев*, Изв. АН Латв. ССР 11, 111 (1954).
6. *Л. Залукаев*, Изв. АН Латв. ССР 5 (58), 71 (1952).
7. *Л. Залукаев* и *Э. Ванаг*, ЖОХ 26, 2639 (1956).
8. *А. И. Киприанов* и *Е. Д. Смазня-Ильина*, Укр. хим. журн. 21, 245 (1955).
9. *H. Wieland, Z. Kitasato*, Ber. 62, 1250 (1929).

Э. Я. Дрейманис

ПРОИЗВОДНЫЕ ПЕРИНАФТИНДАНДИОНА

В нашей лаборатории широко изучается индандион и его производные. В последнее время нас заинтересовали и другие циклические β -дикетоны. Один из них — перинафтиндандион (I) —

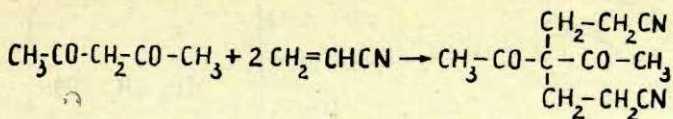


получается конденсацией ангидрида нафталевой кислоты с малоновым эфиром в присутствии безводного хлористого цинка¹ или конденсацией нафталина с малонилхлоридом по реакции Фриделя-Крафтса².

Изучение перинафтиндандиона мы проводим в различных направлениях, из которых я остановлюсь на двоих: на его нитровании³ и на цианэтировании.

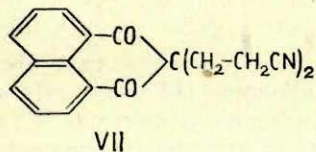
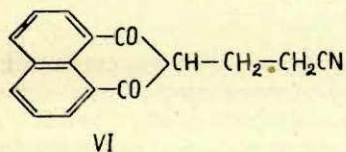
Действием конц. азотной кислоты на перинафтиндандион в ледяной уксусной кислоте получен 2-нитроперинафтиндандион-1,3 (II).

О соответствующем производном индандиона, о нитроиндандионе, имеется обширная литература, собранная в монографии проф. Ванага «Нитроиндандион»⁴. Это как теоретически, так и практически интересное соединение. В общем нитроперинафтиндандион повторяет свойства нитроиндандиона. Нитроперинафтиндандион — сильная кислота, легко образует соли с неорганическими катионами и органическими основаниями. В отличие от нитроиндандиона в воде почти не растворяется. Соли щелочных металлов получены растворением нитроперинафтиндандиона в растворах едкого натра и едкого кали. Эти соли в воде растворяются. Обменной реакцией с солями других металлов получены нитроперинафтиндандионовые соли этих металлов. Они мало растворимы в воде.



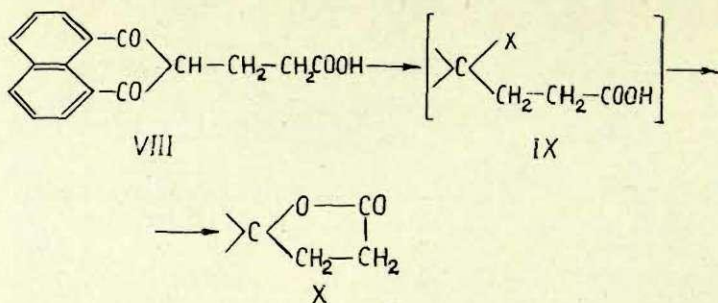
Легко цианэтилируются и алифатические γ -дикетоны. У циклических дикетонов, по литературным сведениям, наблюдается известная аномалия. Если циклические γ -дикетоны, напр., циклогександион-1,4, цианэтилируются легко, то циклические β -дикетоны, напр., циклогександион-1,3, практически не реагируют⁷. В 1954 и 1955 годах появились работы Назарова и Завялова о цианэтировании β -дикетонов^{8,9}. На примерах циклогександиона-1,3 и димедона авторы показывают, что цианэтилпроизводные циклических β -дикетонов можно получить. При действии на упомянутые соединения акрилонитрилом в водно-диоксановой среде в присутствии щелочных катализаторов происходит цианэтирование, причем получается как моно-, так и дицианэтилпроизводные. Пока эти единственные работы по цианэтированию циклических β -дикетонов. Ближе эта реакция не исследована. Это, между прочим, заинтересовало нас заняться этой реакцией.

Нам удалось цианэтировать перинафтиндандион. При нагревании перинафтиндандиона с акрилонитрилом и эквимолярным количеством едкого натра в водно-диоксановой среде при 100° в течении около 10 часов, образуется главным образом моноцианэтилперинафтиндандион (VI) и немного дицианэтилперинафтиндандиона (VII).

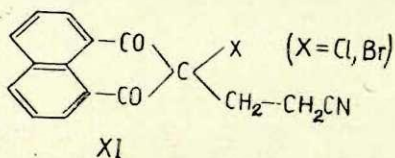


Оба продукта можно отделить на том основании, что моноцианэтилперинафтиндандион растворяется в щелочи. Дицианэтильное производное, не могущее энолизироваться, в щелочи не растворяется.

Из обоих продуктов ближе исследовано моноцианэтильное производное. Как нитрил он может быть омылен: при его кипячении с соляной кислотой образуется соответствующая кислота — β -перинафтиндандионилпропионовая кислота (VIII), которая охарактеризована приготовлением аммониевой соли.

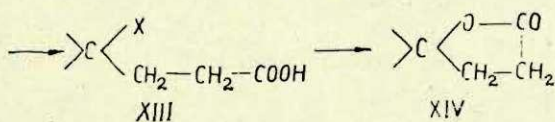
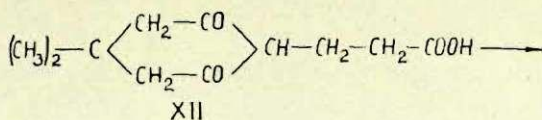


Эта кислота показывает одну интересную реакцию: если ее легко нагревать с бромом или хлором в разных растворителях, кислота растворяется, но быстро выпадает белый кристаллический осадок, не содержащий галогена. Если же, наоборот, действовать бромом или хлором на моноцианэтилперинафтиндианион, образуется галогенпроизводное (XI). Из этого следует, что и в первом случае



сначала образуется галогенпроизводное — γ -галогензамещенная кислота (IX), но так как γ -галогензамещенные кислоты непостоянны, отщепляется галогенводород и образуется γ -лактон (X). Аналогично протекает реакция и при действии брома или хлора на аммониевую соль в водном растворе.

Что действительно образуется упомянутое промежуточное соединение, подтверждает аналогичная реакция с цианэтилдимедоном, где такое галогенпроизводное удалось изолировать. При омылении моноцианэтилдимедона образуется соответствующая кислота — β -димедонилпропионовая кислота (XII). Если ее обработать бромом или хлором при обыкновенной температуре, образуется соответствующее галогенпроизводное (XIII), которое при перекристаллизации из воды переходит в лактон (XIV).



Следовательно, начиная от моноцианэтилпроизводных циклических β-дикетонов можно получить лактоны типа спиранов. Реакцию пытаемся распространить и на другие циклические β-дикетоны, но пока определенных положительных результатов еще нет.

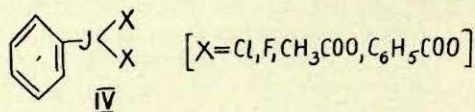
ЛИТЕРАТУРА

1. G. Errera, Gazz., 41, 1, 191 (1911).
2. K. Fleischer, E. Retze, Ber. 55, 3281 (1922).
3. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис и Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 26, 272 (1956).
4. Г. Ванаг, Нитрондандион. Рига, Изд. АН Латв. ССР (1954).
5. G. Errera, Gazz., 43, 1, 584 (1913).
6. R. Moubasher, W. Awad, J. Chem. Soc., 1949, 1137.
7. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, 2, 1952, стр. 92.
8. И. Н. Назаров и С. И. Завялов, ЖОХ, 24, 469 (1954).
9. И. Н. Назаров и С. И. Завялов, ЖОХ, 25, 508 (1955).

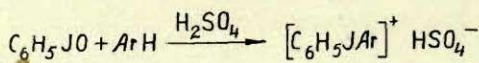
В структуре (I) содержится характерная связь иодониевых солей ($C-J^+-C$), но одновременно соединение является внутренней солью энольнобетаинового типа. Структура внутренней соли — явление не новое. В литературе имеются некоторые примеры таких энолбетаинов. Густавсон описывает 1-3-дикетопиперидины (II) как внутренние соли¹, а Кренке исследовал целый ряд производных четверичных аммониевых солей с β -дикетонными остатками (III)¹. В нашем случае только вместо атома азота стоит трехвалентный атом иода.

Полученное соединение, являющееся внутренней иодониевой солью, нами было названо иодоном, точнее — фенилдимедонилиодон.

Механизм образования такого соединения еще пока не полностью ясен. Известно, что иодозобензол способен реагировать с соединениями, содержащими подвижный водород. С хлористым водородом, фтористым водородом, уксусной, бензойной кислотами, получаются солеобразные вещества (IV).³



Американским химиком Берингером установлено, что иодозобензол с ароматическими углеводородами в присутствии конц. серной кислоты образует диарилиодониевые соли⁴.

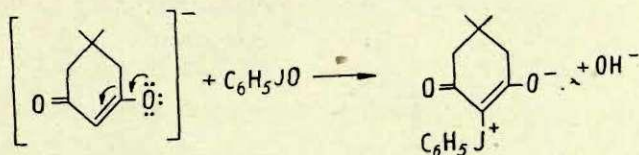


По аналогии можно представить реакцию иодозобензола с димедоном просто как присоединение к активной метиленовой группе, с дальнейшим отщеплением воды. Наверно, реакция на самом деле происходит не так просто.

Так как димедон реагирует в растворителе и даже в водно-щелочном растворе, надо полагать, что в реакцию вступает ион димедона. По всем правилам должно было бы образоваться производное энольной формы димедона, так как димедон в обычных условиях почти полностью энוליзован и является довольно сильной кислотой. Однако образуется производное кетонной формы димедона.

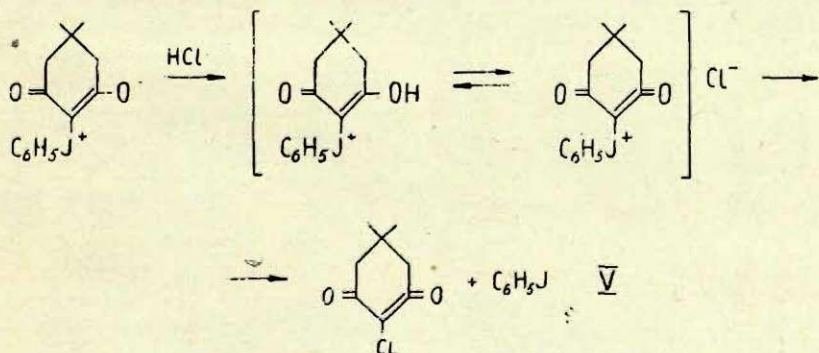
Здесь ясно видима двойственная реакционная способность димедона. Наверно, под влиянием атакующей молекулы иодо-

зобензола, ион димедона, которому можно приписывать энольное строение, претерпевает передвижение электронов, и реакционным центром становится углеродный атом.

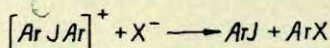


Несмотря на еще не полностью доказанный реакционный механизм, мы можем сказать, что имеем дело с иодониевым производным совершенно нового типа — с β -дикетонным остатком в молекуле. До сих пор известны лишь иодониевые соединения с арильными остатками и некоторыми ненасыщенными радикалами. Кажется, что в обычных условиях устойчивы только такие иодониевые производные, где атом иода связан с ненасыщенным или ароматическим атомом углерода. Центральный атом углерода в димедоне полностью удовлетворяет таким условиям (конечно, в энольной форме). Связь внутренней соли фиксирует энольную форму и соединение стабилизировано. Но остаётся только эту связь разорвать, как тотчас может произойти переход, хотя небольшой, в кетонную форму, и иодониевое соединение распадается с выделением иодбензола. Это и наблюдается.

При умеренном кипячении с водой или щелочами иодон (I) почти не изменяется, но в присутствии соляной кислоты выделяется иодбензол и образуется хлордимедон (V).

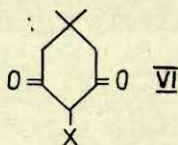


Такое расщепление с образованием хлордимедона (V) и иодбензола осуществляется в полной аналогии с известными схемами расщепления диарилиодониевого иона: ^{5, 6, 7}



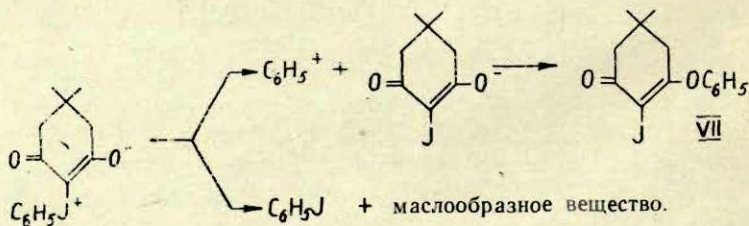
Разрыв внутренней связи иодона (I) достигается и другими кислотами, как серной и азотной, и в присутствии ионов хлора или брома образуется соответствующие хлор- или бромдимедон.

Это была бы очень удобная реакция для получения разных производных димедона типа (VI)



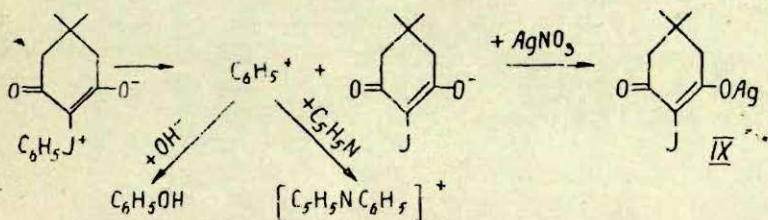
Только надо найти такие условия разрыва связи внутренней соли, которые не разрушали бы желанный ион X^-

В общем упомянутая связь довольно сильная. Кислотами она разрывается только при повышенной температуре, а в обычных условиях образуются продукты присоединения. Изолированы аддукты с HCl , HNO_3 , BF_3 , BF_4 , которые с водой полностью гидролизуются. В нейтральных или щелочных средах такой разрыв внутренней связи не наблюдается, но при термическом воздействии происходит разложение иодона совсем иного характера. Так, при кипячении толуольных растворов иодона или нагревании выше точки плавления ($139^\circ C$) образуется фениловый эфир иоддимедона (VII), который охарактеризован расщеплением до фенола и превращением в фениловый эфир димедона (VIII) с дальнейшим расщеплением на фенол и димедон. Данное разложение легко представить следующей схемой:



В зависимости от места разрыва связи С—J образуется или фениловый эфир иоддимедона, или иодбензол, примерно по 50% каждого соединения.

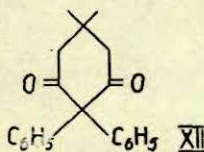
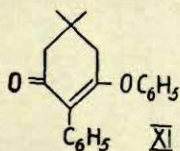
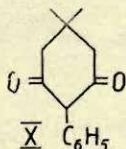
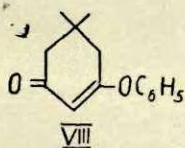
Что в процессе разложения фигурирует анион иоддимедона, нам удалось показать при разложении иодона в присутствии AgNO_3 и пиридина.



Выделена серебряная соль иоддимедона (IX). О присутствии фенильного катиона свидетельствует некоторое количество образовавшегося фенола. Образование N-фенилпиридиния еще не удалось доказать.

Исходя из вышеизложенных фактов, нами и была выдвинута и доказана структура фенилдимедониюда (I).

Таким образом, через иодон получен первый представитель до сих пор неизвестного класса соединений — энольных фениловых эфиров β -дикетонных. Были сделаны попытки получить фениловый эфир димедона (VIII) и другим путем — прямым фенилированием дифенилиодоний бромидом (по методу фенилирования органических оснований Берингера) ⁴. Оказалось, что образуется 4 продукта: фениловый эфир димедона (VIII), фенилдимедон (X), фениловый эфир фенилдимедона (XI) и дифенилдимедон (XII).



Фениловый эфир димедона (VIII) образуется в малых количествах. Но идентичность с уже полученным веществом уда-

лось установить. В общем выходы низки (до 10% на каждый продукт), поэтому реакция прямого фенилирования димедона вряд-ли будет иметь какое-либо практическое значение. Единственный интересный продукт — фенилдимедон (X), выходы которого можно повысить до 20—25%, теоретического.

Как было сказано в начале, реакция с иодозобензолом распространяется не только на димедон. Совершенно аналогично реагирует 5-фенилциклогександион-1,3, и полученный продукт имеет сходные свойства с фенилдимедониодом. Ацетилацетон тоже образует новый продукт с иодозобензолом. Еще не удалось выделить ожидаемые продукты в реакции иодозобензола с индандионом-1,3 и дибензоилметаном, хотя сама реакция проходит энергично. Также энергично реагирует ацетоуксусный эфир, но тоже в неизвестном направлении. Кажется, что реакция распространяется на любую активную метиленовую группу. Все эти исследования находятся только в начальной стадии, и это небольшое выступление можно считать только как предварительное сообщение.

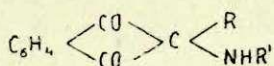
ЛИТЕРАТУРА

1. *Ch. Gustafsson*, Ber. **70**, 1591 (1937).
2. *F. Krönke*, Ber. **68**, 1177 (1935).
3. *C. Willgerodt*, Ber. **26**, 357 (1893).
4. *F. Beringer, M. Drexler, E. M. Gindler, Ch. D. Lumpkin*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2708 (1953).
5. *H. J. Lucas, E. R. Kennedy, C. A. Wilmot*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 157 (1936).
6. *R. B. Sandin, M. Kulka, R. Mc. Cready*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2014 (1937).
7. *Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов*, Изв. АН СССР, ОХН 617, 1945.

А. К. Арен и Г. Я. Ванаг

АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДАНДИОНОВ-1,3

Первые сведения о 2-аминопроизводных 2-замещенных индандионов относятся к 1893 году, когда Натансон описал получение анилино-фенилиндандиона (I R = R' = C₆H₅) из хлорфенилиндандиона и анилина¹.



Подробнее соединения этого типа (I R = CH₃, C₆H₅, R' = H, алкил, арил) изучали проф. Ванаг и Валбе² и уже на более обширном экспериментальном материале показали правильность структуры (I). Несколько позже Радулеску и Барбулеску тоже упоминают некоторые соединения подобного типа³.

Полученные соединения охарактеризованы сравнительно скупо и их исследования не носят систематического характера.

Что же заставило нас снова возвращаться к этим соединениям?

В последнее время производятся широкие исследования в группе индана с целью получения физиологически активных веществ. Многие производные группы индана действительно обладают физиологической активностью. Так, например, некоторые 2-ацилиндандионы подавляют рост туберкулезных бактерий, одновременно являясь и хорошими средствами для уничтожения вредных грызунов. 2-Фенилиндандион оказался активным антикоагулянтом крови и все шире внедряется в лечебную практику.

Заменяя водород 2-замещенных индандионов на аминогруппу, получаем соответствующие амининдандионы. Это — α-аминокетоны, а физиологическая активность многих аминокетонов общеизвестна.

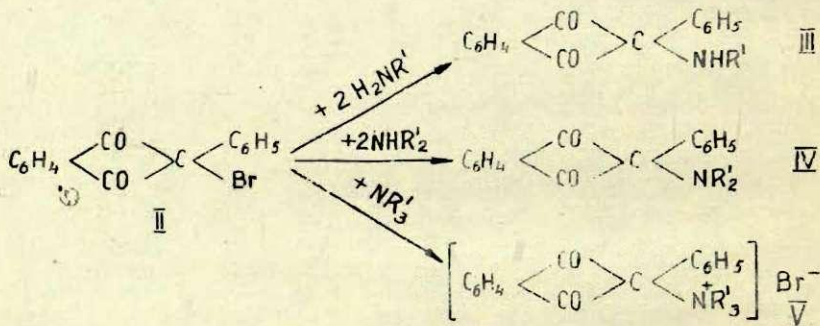
Предварительная проверка некоторых аминокандионов, уже описанных в литературе², напр., хлористоводородных солей 2-этиламино- и 2-пропиламино-2-фенилиндандионов, показала, что они обладают спазмолитическим действием подобно папаверину.

Все эти доводы казались нам достаточно вескими, чтобы продолжать систематическое изучение соединений этой группы с целью получения новых физиологически активных веществ группы индандиона.

Изучение начали с фенилиндандиона, который, как уже сказано, сам обладает физиологической активностью.

Фенилиндандион легко бромруется и полученный 2-бром-2-фенилиндандион в растворе эфира или диоксана, обычно уже при комнатной температуре, взаимодействует с аминами: осаждается бромистоводородная соль взятого амина, а в растворе остается соответствующее аминпроизводное фенилиндандиона. Выпариванием раствора может быть получено свободное основание, а насыщением раствора сухим хлористым водородом — его хлористоводородная соль.

Бромфенилиндандион (II) взаимодействует как с первичными, так и с вторичными и третичными аминами, согласно общей схеме

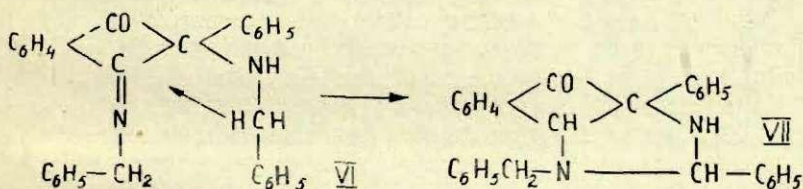


Из первичных аминов изучено взаимодействие II с метил-, этил-, пропил-, β-фенилизопропил-, циклогексил-, этаноламином и этилендиамином⁴. Получены соответствующие основания

(III R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂CH₂OH, CH $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, циклогексил-) и бис-фенилиндандионилэтилендиамин. Приготовлены также их хлористоводородные соли, N-ацетил- и N-нитропроизводные.

Хлористоводородные соли растворяются в воде, но растворы легко гидролизуются: выпадают свободные основания в виде зеленоватожелтых нерастворимых в воде веществ. С увеличением радикала растворимость хлористоводородных солей уменьшается и их гидролиз наступает почти моментально, так что не имело смысла продолжать изучение этих аминов с более длинными радикалами.

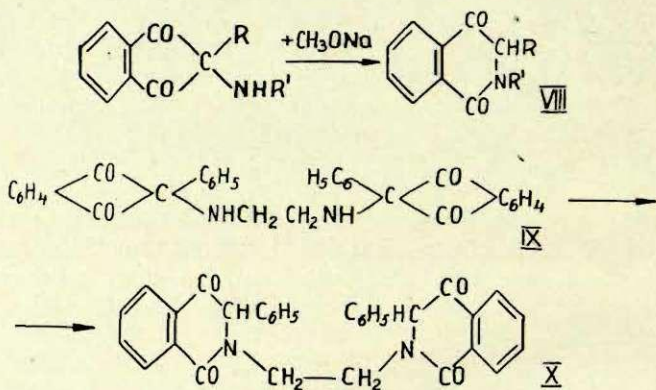
Несколько особняком стоит взаимодействие бромфенилиндандиона с бензиламином. В случае применения эквивалентных количеств бромфенилиндандиона и бензиламина получается уже описанный в литературе² 2-бензиламино-2-фенилиндандион-1,3 — в виде зеленоватожелтого вещества, похожего на все другие только что упомянутые вещества. При действии избытка бензиламина на бромфенилиндандион в эфирном растворе образуется белое кристаллическое вещество, содержащее 2 молекулы бензиламина на одну молекулу фенилиндандиона. Так как известно, что первичные амины реагируют и с кетогруппой индандиона, то казалось вероятным, что образовался 2-фенил-2-бензиламино-1-бензилиминоиндандион-3 (VI). При нагревании с минеральными кислотами это соединение должно было легко гидролизоваться по эниминной связи с образованием 2-фенил-2-бензиламино-индандиона. Однако соединение оказалось очень прочным. После четырех часового кипячения с полуконцентрированной соляной кислотой оно почти не изменилось и отщепление бензиламина достоверно не было доказано. Возможно, что молекула стабилизировалась путем циклизации первоначального продукта (VI) с образованием имидазолидинового производного (VII). Оно



дает как нитрозопроизводное, так и ацетильное производное. Но при действии хлористого ацетила выделено и некоторое количество вещества, отвечающее диацетильному производному. Образование этого соединения не совсем понятно. Таким образом структура этого вещества еще остается неясной.

В литературе имеется не мало примеров, что индандионы легко расширяют свое пятичленное кольцо, превращаясь в производные нафтохинона.

Проф. Ванг и Валбе² показали, что 2-аминопроизводные 2-замещенных индандионов ($R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $R' = \text{H}$, алкил, арил) под действием метилата натрия в метиловом спирте также расширяют свое пятичленное кольцо, превращаясь в производные изохинолина (VIII)



Оказалось, что это явление носит общий характер и полученные 2-этиламино-, 2-пропиламино-, 2-этаноламино- и 2-циклогексиламино 2-фенилиндандионы были аналогично превращены в соответствующие производные изохинолина. И даже продукт взаимодействия этилендиамина с бромфенилиндандионом — бис-фенилдииндандионил-этилендиамин (IX) подобным образом превращается в бис-изохинолиновое производное (X).

Эти вещества подлежат еще более детальному изучению.

Таким образом новыми примерами подтверждена возможность перехода от сравнительно легко доступных производных индандиона к сложным производным изохинолина.

Конденсацией бромфенилиндандиона с вторичными аминами, а именно, с диметиламином, диэтиламиноном приготовлены соединения типа (IV), а также их хлористоводородные соли и пикраты⁵.

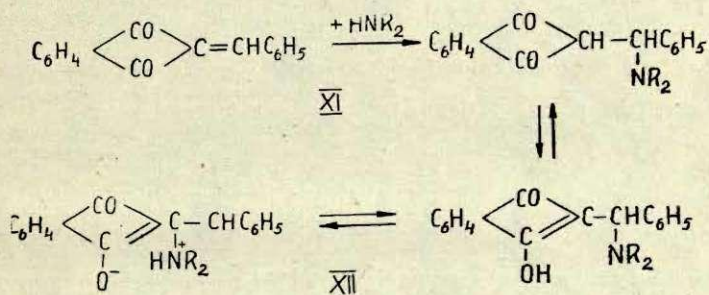
Хлористоводородные соли при растворении в воде гидролизуются. Приготовлены и описанные в литературе³ продукты конденсации бромфенилиндандиона с пиперидином, они также не дают стабильных солей.

Третичные амины взаимодействуют с бромфенилиндандионом с образованием сравнительно стабильных солей четырехзамещенного аммония (V). Такие соли получены с триметиламином, пиридином и изохинолином⁵. Соли растворяются в воде. Водные растворы постепенно приобретают гидрофобные

свойства, но при долгом стоянии мутятся с выделением белого осадка, содержащего половину первоначального азота.

Физиологическое действие некоторых полученных аминов изучалось в Институте Экспериментальной медицины АН ЛССР канд. мед. наук Ратенберг, причем наиболее интересным и перспективным соединением оказался бромистый триметилфенилиндандионилламмоний (V, R' = CH₃). Он обладает атропиноподобным действием. Некоторые другие из полученных аминов показывают спазмолитическое и бактериостатическое действие.

Другой путь приготовления аминопроизводных 2-замещенных индандионов мы представляли следующим образом. Так как бензалиндандион (XI) обладает очень активной двойной связью, можно было ожидать, что она сможет непосредственно присоединять амины. И действительно, при обработке бензалиндандиона водным раствором диметил-, диэтиламина и пиперидина уже при комнатной температуре происходит присоединение одной молекулы амина.



Возможно, что продукт взаимодействия представляет собой внутреннюю соль (XII). Она трудно растворяется в органических растворителях, но довольно трудно растворяется и в воде, что как будто говорит против солевого характера. Вещества очень нестабильны: при действии кислот распадаются обратно на бензалиндандион и амин, щелочи разлагают с образованием фенил-дииндандионилметана (XIII).

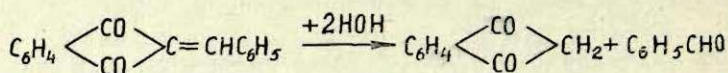
Продукт присоединения диэтиламина к бензалиндандиону настолько неустойчив, что даже при перекристаллизации из диоксана переходит в диэтиламинную соль фенилдииндандионилметана.

Фисельман и Рибка изучали присоединение аминов к метилендезоксibenзоину⁶, а Бальцлей — присоединение аминов к бензалциклогексанону⁷, следовательно, к системам весьма близким к бензалиндандиону. Присоединение аминов и в этих

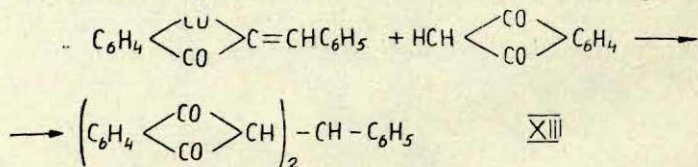
случаях происходит легко, но полученные продукты присоединения легко распадаются обратно на составные части. Бальцлей указывает, что продукт присоединения диэтиламина он вообще не мог изолировать.

С первичными аминами нам не удалось изолировать продукты присоединения; бензалиндандион переходит в соответствующую соль фенил-дииндандионилметана по следующей вероятной схеме:

а) бензалиндандион расщепляется на индандион и бензальдегид ^{8, 9}



б) индандион присоединяется к бензалиндандиону ¹⁰



Подобный распад бензалиндандиона протекает и со щелочами.

При обработке бензалиндандиона гидросульфитом натрия получается бензилиндандион, как это показал Думпис. Обработка бензилиндандиона бромом в ледяной уксусной кислоте дает дибромпродукт, аналогичный продукту прямого присоединения брома к бензалиндандиону ¹⁰. Бромирование диоксанидбромидом в диоксане или в хлороформе дает монобромпродукт. При действии аминов на дибромид никаких аминокпродуктов получить не удалось; при действии диэтиламина на монобромпроизводное удалось изолировать белое кристаллическое вещество, отвечающее 2-диэтиламино-2-бензилиндандиону. Но при действии на него кислот или обработкой амина сухим хлористым водородом в спирто-эфирном растворе амин опять отщепляется и получается безазотистое вещество.

Бромирование п-нитробензилиндандиона дает нормальный продукт бромирования — 2-бром-2-(п-нитробензил)-индандион-1,3. При действии аминов на этот продукт регенерируется п-нитробензил-индандион; аминокпроизводное получить не удалось.

Таким образом по выше указанной схеме из 2-бром-2-замещенных индандионов действием аминов не во всех случаях можно получить соответствующие аминокпроизводные.

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. Nathanson*, Ber., **26**, 2576 (1893).
2. *G. Wanag, U. Walbe*, Ber., **69**, 1054 (1936), **71**, 1448 (1938).
3. *D. Radulescu, F. Barbulescu*, Chem. Abstr. **1940**, 6263.
4. *Г. Я. Ванэг и А. К. Арэн*, Уч. зап. ЛГУ **14**, 41 (1957).
5. *Г. Я. Ванэг и А. К. Арэн*, ЖОХ **27**, 1358 (1957).
6. *Fiesselmann, Ribka*, Ber. **89**, 29 (1956).
7. *R. Baltzly, E. Lorz, P. B. Russell, F. M. Smith, J.*, Amer. Chem. Soc. **77**, 624 (1955).
8. *W. Wislicenus, A. Kötze*, **252**, 75 (1889).
9. *W. Wislicenus, A. Reitzenstein*, **277**, 365 (1893).
10. *Л. Залукаев*, ЖОХ, **26**, 3125 (1956).

Г. Я. Ванаг и В. П. Ошкая

4-НИТРОИНДАНДИОН-1,3

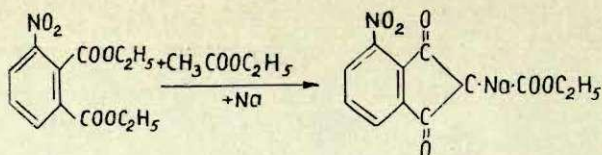
В заключении монографии «Нитроиндандион», выпущенной в 1954 году, проф. Ванаг указывает: «В дальнейшем было бы желательно исследовать и такие соединения, которые имеют заместитель в бензольном кольце, например нитрогруппу, гидроксильную группу и др. Такие производные индандиона пока мало известны, ибо не выработаны удобные методы их получения. С аналитической точки зрения несомненно может интересовать, например, динитроиндандион, в котором одна нитрогруппа находится в положении 2, а другая — в бензольном кольце. Но такое соединение еще не получено.

Если удастся разработать достаточно простые методы получения производных 2-нитроиндандиона-1,3 с разными функциональными группами в бензольном кольце, то можно надеяться получить как некоторые новые аналитические реактивы, так и новые физиологически активные вещества.» (1)

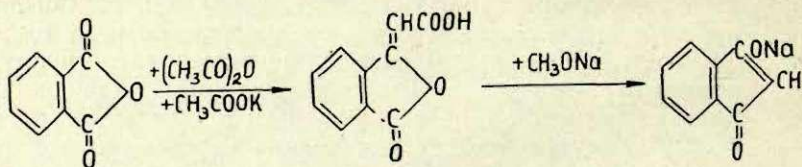
Исходя из этих указаний, мы ставили себе конкретную цель — получить самое простое вещество такового рода, а именно 4-нитроиндандион-1,3.

Это соединение интересовало нас как само по себе, так и одновременно как промежуточный продукт для получения других производных индандиона-1,3, например 2,4-динитроиндандиона-1,3, 4-нитронингидрина и других.

Одним из наиболее широко применяемых методов получения производных индандиона-1,3 является сложноэфирная конденсация диэтилового эфира фталевой кислоты с этиловым эфиром уксусной кислоты по различным вариантам синтеза, которую предложил Вислиценус еще в 1877 году (2). Но условия этой реакции: длительное нагревание в присутствии металлического натрия не дает возможности сохранить нитрогруппу как таковую в бензольном кольце до конца синтеза, если исходить из диэтилового эфира 3-нитрофталево́й кислоты:

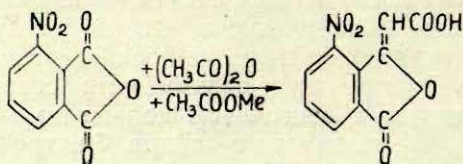


Многие производные индандиона часто получают также из фталидов, перегруппировывая их алкоголятом натрия. Так, например, и сам индандион-1,3 получается с хорошим выходом при перегруппировке фталилуксусной кислоты (3). Но сама фталилуксусная кислота получается конденсацией фталевого ангидрида с уксусным ангидридом в присутствии ацетата калия, т. е. по реакции Перкина (4)



Эта реакция очень подробно изучена многими исследователями как в отношении условий протекания реакции, так и в отношении влияния различных заместителей реагирующих компонентов. В качестве карбонильного компонента почти всегда в этих исследованиях применялся бензальдегид и его аналоги. Доказано, что при наличии нитрогруппы в любом положении бензольного кольца скорость реакции и выход возрастает.

В 1885 году Михаэль и Габриель открыли, что в качестве карбонильного компонента в реакции Перкина можно применять фталевый ангидрид. (5). Но о влиянии различных заместителей во фталевом ангидриде на выход этой реакции мы в литературе не встретили никаких данных. Основываясь на уже упомянутом влиянии нитрогруппы, мы надеялись получить хороший выход при работе с 3-нитрофталевым ангидридом. Но нам не удалось синтезировать нитрофталилуксусную кислоту по следующей схеме:

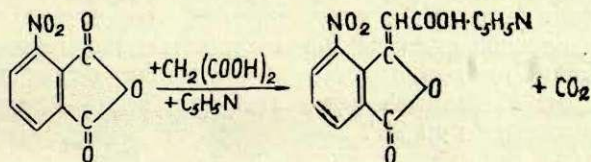


При обычных условиях реакции Перкина мы всегда получали смолистые вещества. При более низкой температуре и при более коротком воздействии компонентов, получили обратно исходные вещества.

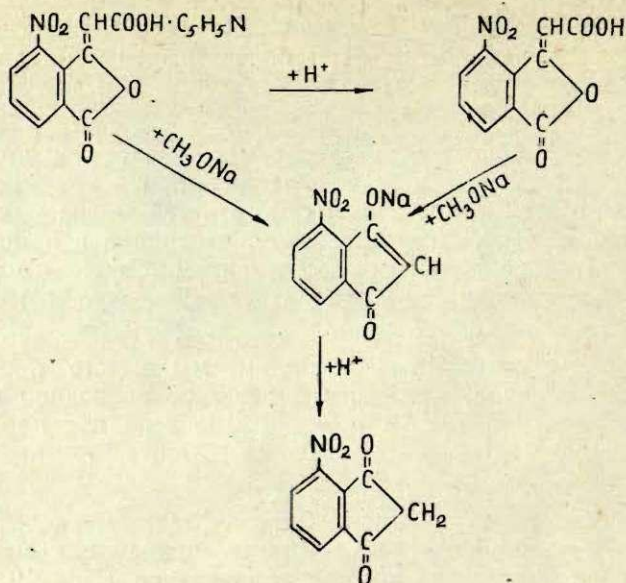
Реакцию Доебнера обычно рассматривают как видоизменение реакции Перкина, с той разницей, что как кислотный компонент в этой конденсации применяется малоновая кислота. Кроме того, реакцию проводят в пиридине в присутствии пиперидина. Карбонильными компонентами служат те же альдегиды: как ароматические, так и алифатические. (6)

После неудачных опытов подействовать на 3-нитрофталевый ангидрид уксусным ангидридом, мы вместо последнего применяли малоновую кислоту и реакцию проводили в пиридине; другими словами, в реакции Доебнера как карбонильный компонент пытались применять 3-нитрофталевый ангидрид.

И действительно, ангидрид 3-нитрофталевой кислоты, растворенный в пиридине, к которому прибавлено несколько капель пиперидина, при низкой температуре (30°—40°) энергично реагирует с малоновой кислотой, при чем выделяется углекислота. Вначале прозрачный раствор ангидрида в пиридине мутнеет и в конце реакции становится совсем густым от выделения образовавшейся пиридиновой соли нитрофталилуксусной кислоты.



О том, что взаимодействие нитрофталевого ангидрида и малоновой кислоты действительно протекает по этой схеме, свидетельствуют: во-первых — выделение углекислоты, во-вторых — образование двойной связи (продукт реакции моментально обесцвечивает щелочной раствор перманганата калия), в третьих — весь дальнейший ход превращения полученного продукта: выделение свободной кислоты, перегруппировка метилатом натрия в производное индандиона и получение некоторых производных.



Продукт конденсации — пиридиновая соль нитрофталилуксусной кислоты — желтые кристаллы с темп. пл. 128°. Растворяются в воде, в спиртах и в ацетоне. Водные растворы имеют кислую реакцию.

Из очень концентрированных растворов минеральные кислоты выделяют свободную нитрофталилуксусную кислоту. Это тоже желтое вещество с темп. пл. 184°. Теоретически для нитрофталилуксусной кислоты могут существовать несколько изомеров. Какой именно изомер нами получен, остается еще не выясненным. Метилевый эфир этой кислоты — белые иглы, которые плавятся при 98°.

Как сама нитрофталилуксусная кислота, так и ее пиридиновая соль легко реагируют с метилатом натрия. При этом из желтоватого раствора в метиловом спирте выпадает интенсивно оранжевый осадок, который при взаимодействии с кислотами дает желтое вещество с темп. пл. 133°. Последнее вещество, судя по легко получаемым бензаль- и нитрозопроизводным, а также диоксима и фенилгидразона, содержит одну метиленовую и две карбонильные группы. Образование этих новых групп свидетельствует о том, что нитрофталилуксусная кислота, подобно фталилуксусной кислоте, легко переходит в производное индандиона, а именно в 4-нитроиндандион-1,3.

На воздухе кристаллы нитроиндандиона быстро окрашиваются в фиолетовый цвет. Такую окраску имеют и его водные и спиртовые и ацетоновые растворы. Фиолетовая окраска растворов исчезает при подкислении минеральными кислотами, но остается при подкислении уксусной кислотой. Щелочные растворы имеют оранжевую окраску.

Итак, нами выработана сравнительно простая методика получения 4-нитроиндандиона-1,3, простейшего производного индандиона-1,3 с нитрогруппой в бензольном кольце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ванэг, Нитроиндандион, Изд. Акад. Наук Латв. ССР Рига, 1954 г. стр. 116.
2. W. Wislicenus, Ber., 20, 593 (1887).
W. Wislicenus, Lieb. Ann. 246, 307 (1888).
W. Teeters, R. Shriner, J. Amer. Chem. Soc., 55, 3026 (1933).
3. Г. Ванэг, З. Галвинь и Г. Турзитис, Изв. Акад. Наук Латв. ССР 11 (88), 131 (1954).
4. A. Dominguez, J. Chem. Educ. 30, Nr. 12, 624 (1953).
B. Dieckmann, Ber., 47, 1435 (1914).
F. Nathanson, Ber., 26, 2576 (1893).
4. S. Gabriel, A. Neumann, Ber., 26, 951 (1893).
5. S. Gabriel, A. Michael, Ber., 10, 1554 (1877).
6. O. Doebner, Ber., 33, 2140 (1900).
O. Doebner, Ber., 35, 1137 (1902).
K. H. Slotta, G. Szyszka, Ber., 68, 184 (1935).

КРАТКИЙ ОБЗОР НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ЛАТВИЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ЗА ПЕРИОД С 1944 ПО 1957 Г.

Кафедра неорганической и аналитической химии. Научно-исследовательская работа этой кафедры за рассматриваемый период в основном велась в трех следующих направлениях: 1) синтез и изучение свойств новых боратов, 2) изыскание новых и улучшение существующих методов анализа и 3) работы в области кристаллохимии и рентгенографии.

Изучение боратов было начато А. Д. Кешаном в 1945 г. Постепенно в эту работу включился и ряд его сотрудников, причем исследования в этой области проводились как на Химическом Факультете Латвийского Государственного Университета, так и Институте Химии АН Латв. ССР¹. Эта проблема была выдвинута, исходя из соображений, что изучение солей борной кислоты значительно отстало от изучения солей других кислот. Объясняется это тем, что в народном хозяйстве долгое время употреблялась только борная кислота и бура; оба эти соединения встречаются в природе или легко могут быть получены из природных минералов. За последние годы применение соединений бора в народном хозяйстве настолько сильно возросло, что бор стал у нас уже дефицитным элементом. Отсюда возникает необходимость расширить сырьевую базу борных соединений, обращаясь к использованию низкопроцентных руд, природных рассолов и сбросных вод промышленности. Для решения этой весьма трудной задачи необходимо детальное изучение химии боратов, что явилось основной задачей работ Кешана и его сотрудников (1). С этой целью было синтезировано более 20 новых боратов элементов первой, второй, четвертой и восьмой групп периодической системы Д. И. Менделеева и изучены их свойства (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 55, 56, 153) кроме простых боратов был

¹ В этом очерке дается обзор работ, проведенным только на химическом факультете ЛГУ.

исследован ряд комплексных боратов, а также боратов типа двойных солей (13, 14, 17, 18, 19). Хадорченко при изучении системы $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ получил тетраминкупротетраборат, который кристаллизуется из растворов в широком интервале концентраций аммиака и борной кислоты (20). Аналогичного типа никелевые комплексы были приготовлены Крымовой (17).

Ввиду чрезвычайной медленности установления равновесий в растворах с борной кислотой работа с этой группой веществ, как пишет Вант-Гофф в своих исследованиях, «превышает обычные границы терпения химиков». Это потребовало много упорства и настойчивости.

Для успешного проведения синтезов боратов Кешан разработал новые и улучшил старые методы синтеза. Им было показано, что каждый борат устойчив в сравнительно узком интервале по шкале рН. Поэтому для получения бората определенного состава, надо вести его синтез при мало изменяющемся рН жидкой фазы и соблюдении других условий, зависящих от природы катиона (21, 22). Это можно достигнуть с помощью буферов, причем лучшим буфером при синтезе боратов является сам борат. Для этого при осаждении растворимый борат надо брать в избытке. Этот принцип постоянства рН, отмеченный впервые Кешаном, дал возможность приготовить большое число новых, до сих пор неизвестных боратов, и улучшить способы получения в чистом кристаллическом виде ряда других боратов, которые раньше в чистом виде не были известны. Скорость кристаллизации боратов удалось повысить настолько, что оказалось возможным процесс кристаллизации, длившийся до сих пор недели или даже месяцы, сократить до нескольких дней, а в отдельных случаях до нескольких часов.

Как показали исследования, бор также как и кремний образует большое число разнообразных полиборатов. Число атомов бора в анионе бората может быть весьма различным — от одного до двадцати и более, причем один и тот же катион в зависимости от условий реакций может образовать несколько различных полиборатов. Для лучшей систематизации и большей наглядности Кешаном предложена новая классификация и рациональная номенклатура боратов. Им собран и критически обработан в виде отдельной монографии весь разрозненный в литературе материал по синтезу и исследованию боратов в водном растворе (22).

После смерти А. Кешана, последовавшей в 1954 году, работы по химии боратов были продолжены его сотрудниками. Нателис удалось получить в виде хорошо образованных кри-

сталлов бора́т трехвалентного кобальта, в молекулу которого входит аммиак $6(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (23). Путнынь синтезировал и охарактеризовал дицинкагексаборат (24). В обеих работах дана также кристаллографическая и рентгенографическая характеристика полученных боратов.

Среди работ аналитического направления заслуживает внимания обзор методов растворения и особенно переведения в раствор труднорастворимых веществ (25). В первой части работы подробно рассмотрена техника растворения в обычном ходе качественного анализа в зависимости от характера анализируемого вещества. Вторая часть работы посвящена переводению в раствор труднорастворимых веществ: металлы и сплавы, окислы, галлоиды, сульфаты, сульфиды, силикаты, силициды, карбиды, нитриды и бориды. Здесь довольно подробно разобраны наиболее часто встречающиеся на практике случаи обработки названных веществ. Рассмотрена также методика разложения органических веществ.

В небольшой работе Штала и Зизум (26) дана сравнительная характеристика тиоциано- и селеноцианомеркуриатионов, как реагентов для микрохимического открытия ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} . Чувствительность выше у селеноцианомеркуриат-иона.

Вопросы количественного определения кальция затронуты в трех работах Иевиньш и его сотрудников (27, 28, 29).

Дав критический обзор аналитических методов определения кальция, самым удобным и точным автор считает осаждение в виде оксалата, заканчивая определение в виде карбоната (27). При определении малых количеств кальция (0,07—0,001%) в поваренной соли (28) самым точным методом надо признать манганометрическое титрование оксалатного осадка, а самым быстрым нефелометрическое определение кальция в виде $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В работе (29) сделана попытка выяснить наиболее подходящие условия обработки осадков при весовом определении кальция, магния, цинка, кадмия, свинца, олова и железа, главным образом, в смысле уточнения условий высушивания и прокаливания осадков. Приведены минимальные и максимальные температуры высушивания и прокаливания.

В работе (30) показана возможность манганометрического определения железа в присутствии титана. Выяснено влияние ионов Mn^{2+} , Cu^{2+} и Cl^- и кислотности среды на скорость окисления Ti^{3+} . Определение двухвалентного железа триоксимом димедона изучалось в работе (31). Установлен состав железного комплекса и чувствительность реакции.

Изучению тетрафенилбората натрия, как реагента для опре-

деления калия и аминов, посвящены 4 работы. Упрощен метод синтеза самого реагента (32, 33) и дан новый вариант объемного определения калия (32, 35) без применения AgNO_3 . Исследованы реакции осаждения некоторых алифатических и ароматических аминов тетрафенилборатом натрия. Большинство аминов образуют малорастворимые осадки, т. е. количественно осаждаются из слабокислых растворов. Как весовая форма эти осадки непригодны, поэтому был разработан объемный метод определения аминов (33, 34). К содержащему амин раствору добавляют в избыточном количестве тетрафенилборат натрия и после отфильтрования осадка в фильтрате нитратом серебра осаждают избыток $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Используя легкую разлагаемость амминных осадков при кипячении с двухлорной ртутью, предложен еще другой объемный метод определения амминов (33).

Разработан простой метод определения фосфорной кислоты, не требующий применения микровесов (36).

Предложен метод определения нитроформа, осаждая его кристаллфиолетом и нейметиленау (37).

Отмеченные ниже работы в области рентгенографии в основном представляют дальнейшее развитие предложенного Иевинш (38) в свое время асимметрического метода определения параметров элементарной ячейки кристаллов. Из всех существующих рентгенографических методов определения постоянных решеток в смысле точности и простоты самым перспективным является асимметрический, дающий возможность даже для кристаллов низкосимметричных систем, как моноклинные и триклинные, определять параметры элементарной ячейки кристаллов с точностью до нескольких единиц в четвертом десятичном знаке. Накопленный в течение ряда лет экспериментальный материал по этому вопросу обобщен в отдельной монографии (39).

Проведен ряд работ по выращиванию монокристаллов и их рентгенографическому и кристаллографическому исследованию.

Медленным гидролизом нитрата висмута Озолу удалось получить висмутилнитраты в виде достаточно крупных монокристаллов величиною до 2 мм. При этом были получены три соединения: 1) $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в двух модификациях: моноклинной и гексагональной; 2) $2\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в моноклинной системе и 3) $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в кристаллах ромбической системы (40). Дана кристаллографическая характеристика упомянутых веществ и по рентгенограммам вращения определены приблизительные параметры элементарной ячейки кри-

сталлов (41, 42). Тем же автором получены сравнительно крупные кристаллы основного сульфата висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и дана их кристаллографическая и рентгенографическая характеристика (43, 44).

Впервые выращены достаточно крупные монокристаллы тетрафенилбората калия, аммония, рубидия и цезия. Определена их растворимость. На двухкружном отражательном гониометре измерены сферические координаты граней кристаллов. Все они принадлежат к планаксиальному классу тетрагональной системы. Из снимков вращения найдены приближенные параметры элементарной ячейки (45, 46). Приготовлены две модификации: кубическая и ромбическая фтористого свинца; дана их кристаллографическая характеристика. Определены точные параметры элементарной ячейки и линейные коэффициенты термического расширения по всем кристаллографическим осям (47, 48).

Изучен синтез тетробората калия $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Исследованы его физические свойства и, исходя из полученных данных, предложен в качестве основного вещества в ацидометрии. Дана его кристаллографическая и рентгенографическая характеристика (49, 50).

Синтезирован селенат бария в виде достаточно крупных кристаллов и дана их кристаллографическая и рентгенографическая характеристика (51).

Несколько особняком стоят три работы. В двух из них, относящихся к области истории химии, раскрыты заслуги Д. И. Менделеева, особенно как основоположника классической теории валентности (52, 53). Третья относится к области физиологической химии. В ней высказано предположение о возможности использования цитрата и глюконата кальция для направленного воздействия на соотношение основных форм кальция крови (54).

Кафедра органической химии. На кафедре органической химии под руководством проф. Г. Я. Ванага велись широкие исследования в области β -дикетонатов, особенно индандиона и его производных. Целью этих исследований было — выяснение ряда теоретических вопросов, изыскание новых аналитических реактивов и новых физиологически активных веществ.

К чисто теоретическим вопросам можно отнести изучение строения 2-нитроиндандиона-1,3 и его производных, что проводилось вместе с Э. Ю. Гудринице (57, 58, 46) химическим путем, а вместе с Я. Эйдузом и С. Гиллером (59) снятием ультрафиолетовых абсорбционных спектров. В результате этих исследований выяснилось, что соли нитроиндандиона производятся главным образом от формы нитроновой кислоты, за

исключением соли двухвалентного железа, которая производится от енольной формы, и, вероятно, является комплексной. Так как нитроиндандион представляет собой сильную кислоту, то в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью он сильно ионизирован, и абсорбирующим агентом является ион нитроиндандиона. В растворителях с малой диэлектрической проницаемостью существует главным образом неионизированная дикетоформа.

Для накопления более обширного материала по 2-нитродикетонам-1,3 вместе с О. Нейландом и Э. Гудринице были изучены нитродимедон и его производные (60, 61), которые в общем оказались схожими с нитроиндандионом и его производными, только многие соли нитродимедона являются более растворимыми, чем соответствующие соли нитроиндандиона. Вместе с Э. Я. Дрейманисом изучен 2-нитроперинафтиндандион-1,3 и некоторые его производные. 2-Нитроперинафтиндандион-1,3 в воде почти не растворяется, мало растворимы и многие его соли, в том числе и с органическими основаниями. Аналогично вместе с Д. К. Курганом (63) изучен 2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 и его производные. Характерно, что соли двухвалентного железа всех этих циклических нитродикетонов резко отличаются от всех других солей: все они очень темного, почти черного цвета.

При изучении действия брома в ледяной уксусной кислоте на бензилиденбиндон, о-, м- и п-нитробензилиденбиноны и п-метоксибензилиденбиндон, оказалось, что эти соединения, за исключением о-нитробензилиденбиндона, расщепляются бромом по месту двойной связи (64), образуя дибромбиндон и соответствующий арилиденбромид. Довольно необычная реакция!

В аналитическом отношении разработан способ отделения первичных, вторичных и третичных аминов при помощи фталевого ангидрида и нитроиндандиона (65). Обработывая смесь аминов в ледяной уксусной кислоте фталевым ангидридом, можно полностью отделить первичный амин в виде N-замещенного фталимида; из фильтрата нитроиндандион осаждает вторичный амин в виде нитроиндандионовой соли, а третичный амин остается в растворе.

Вместе с М. Мацкановой (66) разработана новая специфическая реакция на антипирин: нитроиндандион в водном, спиртовом или уксуснокислом растворе дает с антипиринном оранжевое окрашивание; другие антипиринические вещества такого окрашивания не дают. Как показала М. Мацканова, нитроиндандион дает ряд цветных реакций с фенолами, алка-

лоидами, пирролами (67), индолами и карбазолом (68). Ряд характерных цветных реакций с карабазолом, индолами и пирролами дает и бромнитроиндандион (69). С гидразином в кислом растворе нитроиндандион дает красное или оранжевое окрашивание (70). Гидроксиламин в таких же условиях дает только осадок желтого оксима.

При изучении реакции Либермана на нитрозогруппу вместе с Э. Лукевицом (71) было выяснено, что эта реакция не является специфичной для нитрозогруппы; положительную реакцию дают также некоторые нитросоединения. Вместо фенола для реакции Либермана удобнее применять резорцин.

2-Нитрозоиндандион-1,3 при нагревании в ледяной уксусной кислоте с м-аминофенолом, дает зеленую флуоресценцию. Это — специфическая реакция на м-аминофенол, а также на п-аминосалициловую кислоту, которая при кипячении расщепляется до м-аминофенола (72).

Разработана специфическая реакция на аценафтен (73). Последний в определенных условиях нитруется и нитропродукт при восстановлении свинцом в ледяной уксусной кислоте дает зеленую флуоресценцию.

Соединения, содержащие первичную или вторичную ароматическую аминогруппу, дают с лигнинсодержащими веществами, напр., газетной бумагой или древесными стружками характерные окрашивания, могущие служить для распознавания этих соединений (74). Так как ароматические нитросоединения в кислой среде легко восстанавливаются до аминов, то лигнинсодержащие вещества могут служить реактивами и на ароматические нитросоединения (75).

Было обнаружено, что соли 2-аминофлуорена очень мало растворимы. Поэтому была сделана попытка применить 2-аминофлуорен для осаждения из растворов различных кислот (76). Однако хорошие результаты получаются только с сильными кислотами, соли более слабых кислот легко гидролизуются, так как 2-аминофлуорен является очень слабым основанием. Алкилированные 2-аминофлуорены, приготовленные Э. Ванга (77), тоже оказались только слабыми основаниями.

Нитроиндандион легко конденсируется с бензгидролом (78), что можно использовать для выделения последнего из смеси с другими веществами. Продукт конденсации — 2-нитро-2-бензгидрилиндандион-1,3 при действии щелочей отщепляет фталевую кислоту и дает бензгидрилиндандион. Таким образом при помощи нитроиндандиона можно ввести нитрометильную группу, произвести «нитрометилирование». В связи с этим изучалось и взаимодействие нитроалкилбиндонов с алко-

голятами натрия, однако тут подобное расщепление не удалось осуществить (79).

Изучая взаимодействие спиртов с нитроиндандионом Э. Ю. Гудринице установила (80), что, в зависимости от условий реакций, образуются или соответствующие эфиры ω -нитроацетофенон-о-карбоновой кислоты или спирты окисляются до соответствующих альдегидов или кетонов.

М. Мацканова систематически изучала действие гидразина на нитроиндандион. В кислой среде образуется красный азин нитроиндандиона (81), который охарактеризован получением ряда производных. При действии гидрата гидразина на нитроиндандион (82) получен 1-(нитрометил)-фталазон-4 и выяснен механизм его образования.

Работы в области нитроиндандиона подытожены в монографии «Нитроиндандион» (83).

В последние годы систематически изучалось взаимодействие производных индандиона с ацетатом аммония, главным образом вместе с дипломантами и студентами органического кружка СНО. 2-Фенилиндандион-1,3 с ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте дает имин фенилиндандиона, свойства которого подробно изучены Я. Ф. Фрейманис и Г. Ф. Закис (84). Г. Я. Дубур показал, что при действии ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте на трис-индандион образуется индандион-спиро-добензоилен-дигидропиридин (85). Сложно протекает взаимодействие ацетата аммония с бензалиндандионом. Однако Э. И. Станкевич и Э. Я. Грен расшифровали эту реакцию и выяснили, что продуктом реакции является 4-фенилдибензоиленпиридин (86). Аналогично происходит реакция и с м-нитробензалиндандионом. Таким образом из просто получаемых арилидениндандионов или даже из альдегида, индандиона и ацетата аммония легко перейти к сложным полициклическим пиридинам.

С целью получения новых физиологически активных веществ из группы аминокетонов А. К. Арен систематически изучал взаимодействие 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 с аминами (87, 88, 164). Некоторые из полученных новых веществ обладают спазмолитическими, а один — атропиноподобным действием. Показано, что 2-алкиламино-2-фенилиндандионы при действии метилата натрия легко изомеризуются в производные изохинолина. Интересным образом при взаимодействии первичных ароматических аминов на этиловый эфир хлориндандион-карбоновой кислоты в реакцию вступает не атом хлора, а карбонильная группа с образованием соответствующего арилимино-производного (89), между тем как в этиловом

эфире броминдандионкарбоновой кислоты с первичным амином легко реагирует атом брома, а не карбонильная группа.

Э. Ю. Гудринице начала систематические исследования взаимодействия diaзосоединений с циклическими β -дикетонами (90). Первые результаты показывают, что некоторые из полученных арилазоиндандионов могут представлять интерес как красители и аналитические реактивы.

В виду большой активности β -дикетонов, нитрованных в метиленовой группе, появился интерес к соединениям, сульфированным в метиленовой группе. Такого рода соединения почти неизвестны. Э. Ю. Гудринице с сотрудниками (91) показала, что β -дикетоны можно сульфировать диоксансульфотриоксидом. С успехом просульфированы индандион, фенилиндандион, димедон, перинафтиндандион, 5-фенилциклогександион-1,3 и дибензоилметон. Из полученных сульфокислот пока ближе изучена индандионсульфокислота (92).

Новый интересный класс производных β -дикетонов открыли Э. Гудринице и О. Нейланд, а именно, иодониевые соединения (93), получаемые взаимодействием димедона с иодозобензолом. Их систематическое изучение продолжается (94).

С 1947 г. Э. Гудринице начала работы по синтезу ростоных веществ (95), в частности с конденсированными ядрами. В своих работах она показала (96), что арилуксусные кислоты и их производные легко получают из арилметилхлоридов. Последние в свою очередь легко получают хлорметилированием соответствующих углеводов в растворе ледяной уксусной кислоты концентрированной соляной кислотой и параформальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты. Улучшен метод хлорметилирования и повышены выходы.

При хлорметилировании 2-метилнафталина образуется 1-хлорметил-2-метилнафталин (97) с выходом 84%, легко превращаемый в соответствующую уксусную кислоту и другие производные.

Хлорметилированием 1-хлорнафталина получен 4-хлорметил-1-хлорнафталин (30%) (98). Тетралин дает 6-хлорметилтетралин (66%) (99). При избытке формальдегида и более продолжительном нагревании получен также 5,8-бис-(хлорметил)-тетралин (10%).

Хлорметилирование антрацена дает 9,10-бис-(хлорметил)-антрацен (84%) (100), а дибензофурана-2-хлорметил-добензо-1-фуран (101).

Все полученные продукты хлорметилирования раздражают кожу, особенно 2-хлорметилдобензофуран. От всех продуктов хлорметилирования приготовлен ряд производных, а именно, с пиперидином, пиридином, тиомочевинной, а также соответ-

ствующие уксусные кислоты и их производные: эфиры, амиды и анилиды.

Получено и изучено молекулярное соединение этилового эфира иодуксусной кислоты с иодидом ртути (102).

Исследования В. Гринштейна относятся к нескольким группам биологически активных веществ.

Исследована зависимость полиплоидной активности веществ и функций митотических ядов от их химической структуры и установлено изменение содержания алкалоидов в полиплоидных формах *Datura stramonium*, полученных экспериментальным путем (103).

Часть митотических ядов содержит в качестве общего структурного элемента симпатомиметическую группировку

атомов $C_6H_5 - \begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ C \\ | \end{array} - \begin{array}{c} | \\ N \\ | \end{array}$. Возможно, что эта группировка,

хотя и не непосредственно, обуславливает функции митотических ядов и других структурно совершенно отличных веществ, так как последние путем аминирования превращаются в организме в вещества с симпатомиметической группой атомов. В работе экспериментально, применяя колхицин и аценафтен, получены некоторые полиплоидные формы *Datura stramonium*. Полученные полиплоидные формы не всегда являются чистыми тетраплоидами, но анейплоидами с некоторыми недостающими или лишними экстрахромосомами.

Содержание алкалоидов в полученных полиплоидах *Datura stramonium* было на 50—100% выше, чем содержание алкалоидов в обычных диплоидных формах. Значение работы состоит в том, что она дает некоторые руководящие линии для синтеза полиплоидноактивных веществ и митотических ядов и показывает, что в полиплоидных формах содержание биологически активных веществ часто выше, чем в диплоидных формах.

Ко второй группе относятся исследования динамики и биосинтеза витамина С в растениях (104). Проведено определение витамина С в более чем 200 сортах гладиолусов, выращенных в Латвийской ССР, и выяснены динамика и распределение витамина С в растении. Оказалось, что гладиолусы содержат очень мало дегидроаскорбиновой кислоты, но в больших количествах некоторые другие вещества, которые, кажется, вместе с витамином С образуют в растении единую редокссистему.

Исследования биосинтеза аскорбиновой кислоты в прорастающих бобах показали (105), что аскорбиновая кислота образуется в ферментативном процессе внутреннего дыхания клетки и ферменты, катализирующие процесс, связаны со струк-

турой клетки. Если разрушить эту структуру, прекращается и биосинтез аскорбиновой кислоты. Получены указания о группах веществ, могущих принимать участие в биосинтезе аскорбиновой кислоты.

Проведены некоторые исследования фитонцидов растений. Так, напр., изолированы фитонциды черемухи и изучено их влияние на ферментные системы (106). Выяснена идентичность фитонцидов черемухи с ее эфирным маслом.

К более обширным научно-исследовательским работам третьей группы, из которых пока опубликованы только некоторые первые работы, относятся синтез таких биологически активных веществ, которые действуют на туберкулезные микобактерии, изучение влияния этих веществ на ферментные системы и зависимость влияния от структуры. Первые исследования проведены с усниновой кислотой и ей родственными производными дибензофурана. Потом работы распространены на гидразиды цианкарбоновых кислот и на производные пиридина. В первой работе (107) определено содержание усниновой кислоты в различных лишайниках, произрастающих в Латв. ССР, и приготовлены новые азотсодержащие производные, из которых некоторые показывают сравнительно сильное действие на туберкулезные микобактерии. В дальнейшей работе (108) изучен механизм антибиотического действия усниновой кислоты и ей структурно родственных соединений. Оказалось, что усниновая кислота препятствует действию пероксидазы и тормозит связывание неорганического фосфора дрожжевыми клетками. Последняя особенность характерна для всех тех производных усниновой кислоты, которые, подобно усниновой кислоте, препятствуют развитию туберкулезных бактерий. Это свойство определяется β -трикетонной или дикетонной группировкой молекулы.

В дальнейших исследованиях (109) рассмотрено действие на ферментные системы родственных усниновой кислоте производных дибензофурана, а также гидразидов некоторых цианкарбоновых кислот. Соединения, действующие на туберкулезные бактерии, по большей части действуют и на ферменты высших растений.

И. А. Ромадан исследовала реакции алкилирования ароматических углеводов спиртами и олефинами в присутствии различных катализаторов. В работе (110) алкилнафталины охарактеризованы с точки зрения их пригодности в качестве добавок к смазочным маслам, а также приведено некоторое сопоставление их с продуктами гидрирования — с алкилдекалинами. Эти исследования показали, что в присутствии $AlCl_3$ — агрессивного катализатора получаются сложные

смеси трудно разделяемых продуктов. Поэтому в дальнейшем автором выбраны более мягкие катализаторы: $ZnCl_2$, H_3PO_4 , $BF_3 \cdot C$. С $ZnCl_2$ проведены реакции алкилирования нафталина изоамилхлоридом и изоамиловым спиртом в автоклаве. При этом выделены α - и β -алкилнафталины с выходом 54%. С H_3PO_4 исследована реакция алкилирования нафталина изоамиловым спиртом. В результате также получена смесь α - и β -изоамилнафталинов, выход которых составлял 52—61%. Наиболее интересные результаты были получены при алкилировании с BF_3 . Уже при первых опытах выход α - и β -алкилнафталинов достигал 90—91% в пересчете на исходный нафталин (111).

Применяя далее BF_3 , H_3PO_4 и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ к алкилированию нафталина и дифенила спиртами и олефинами не только получены алкилнафталины и дифенилы с хорошими выходами, но и сделаны некоторые выводы о направляющем действии того или иного катализатора на положение радикала, на характер изомеризации вторичных радикалов в третичные, на соотношения моно- и диалкилнафталинов и дифенилов. Было выяснено также влияние давления, температуры, соотношения реагентов на конечный результат алкилирования. Так, найдено, что H_3PO_4 позволяет получать *p*-алкилдифенилы с выходами до 60%, при этом получены только монозамещенные дифенилы. H_3PO_4 вызывает изомеризацию вторичных радикалов в третичные, отсюда сделан вывод, что алкилирующими агентами являются олефины. В работе (112) высказано предположение о механизме алкилирования.

При систематическом алкилировании дифенила спиртами в присутствии BF_3 получены моно- и диалкилдифенилы с выходами 88—98%. В работе сделаны попытки выяснения механизма алкилирования спиртами в присутствии BF_3 , а также разработана методика алкилирования (113). В последующих исследованиях выяснено, что в присутствии $BF_3 \cdot H_3PO_4$ при нормальном давлении получают главным образом β -алкилнафталины. Этот катализатор полностью изомеризуют радикалы изо- в третичные. В результате получены третично бутил- и милнафталины и дифенилы; такие же результаты получены и при проведении реакций под давлением при 25—30 атм. Следовательно, в этих работах найдены условия для получения β -алкилнафталинов — веществ менее доступных при синтезах и прямом алкилировании (114, 115, 116).

В итоге накопленного экспериментального материала И. А. Ромадан высказывает предположения о механизме алкилирования нормальными и изоспиртами в присутствии BF_3 . Она делает предварительный вывод о том, что с нормальными

спиртами происходят конденсации, тогда как со спиртами изо-, легче отщепляющими воду, реакции осуществляются через олефины (117, 118, 119, 120).

Дана обзорная работа о роли русских химиков в развитии химической науки (121).

П. Ф. Калнин занимался изучением вопроса кето-энольной таутомерии. В противоположность господствующим взглядам, что ацетоуксусный эфир энолизуется по кетокарбонильной группе, т. е. является β -оксикротоновым эфиром., П. Ф. Калнин придерживался мнения, что происходит энолизация сложноэфирной группы, и старался доказать это рядом характерных превращений ацетоуксусного эфира (227). В заключение он приходит к выводу, что вопрос о таутомерии ацетоуксусного эфира еще нельзя считать окончательно решенным.

Изучая продукты конденсации индандиона-1,3 с ацетоном, полученные раньше Радулеску, а также Фишером и Цирулисом, П. Ф. Калнин приходит к выводу (228), что в зависимости от условий реакции, образуются два продукта: или диндандионилдиметилметан — в своей энольной форме, или дибензоилендиметилпиран. Последний при действии аммиака дает дибензоилендиметилдигидропиридин. По мнению П. Ф. Калнина дибензоилендиметилпиран может явиться модельным веществом для реакции лигнина с аммиаком и с реактивом Швейцера. В дальнейшем П. Ф. Калнином описан ряд модельных синтезов лигнина, но эти работы уже были проведены в Институте лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР. К этому направлению работ относится и определение аскорбиновой кислоты в свежем камбиальном соку (229), на основании которого П. Ф. Калнин приходит к заключению, что аскорбиновая кислота является материалом для образования составных частей древесины.

Изучая «вещество Лангенбека» т. е. продукт термического разложения бензиловой кислоты, имеющий суммарную формулу димера дифенилкетена, П. Ф. Калнин и С. Гиллер пришли к выводу, что вещество Лангенбека является лактоном тетрафенилциклопан-оксикарбоновой кислоты (230).

Кафедра физической химии. Научная работа кафедры физической химии проводилась в двух основных направлениях: изучения явлений сорбции, включая адсорбцию, хемосорбцию и поверхностные химические реакции, протекающие в растворах электролитов, и изучения процессов более глубокого взаимодействия электролитов с твердыми телами, включая процессы коррозии металлов, приводящие к сложным продуктам окисления.

В трех статьях (122, 123, 124) были обобщены результаты

исследований сорбции электролитов (солей, кислот, щелочей) активированным беззольным углем в атмосфере кислорода и было показано, что протекающие поверхностные реакции ионного обмена подчиняются правилу фаз и закону действующих масс. Применение правила фаз и закона действующих масс к этим поверхностным явлениям позволило найти количественную зависимость между величиной адсорбции ионов электролита и такими параметрами, как температура, концентрация электролита, парциальное давление кислорода, рН среды и, в ряде случаев, концентрации добавок других электролитов.

В дальнейшем были изучены более сложные поверхностные реакции на угле, а именно его окисления за счет легко восстанавливаемых катионов металла — серебра (125). Несмотря на необратимость этих процессов, полностью они не завершаются. Активные участки поверхности угля покрываются фазовой пленкой металла, после чего вся система начинает действовать как металлический адсорбент. Была изучена адсорбция самих ионов серебра на таком адсорбенте, которая оказалась полностью обратимой и подчиняющейся закону монослойной (мономолекулярной) адсорбции (Лангмюра). Было изучено также влияние состава соли серебра на процесс посеребрения и было обнаружено, что в случае нитрата не получается чистой пленки серебра (126, 127). Было далее исследовано действие на пленку кислот, специфика которого определяется растворимостью солей серебра (128). Проведенные исследования интересны в том отношении, что благодаря высокоразвитой поверхности угля, пленка серебра, полученная на ней, также обладает большой удельной поверхностью [не менее $60 \text{ м}^2/\text{г}$], что позволяет изучить адсорбционные свойства металла, не прибегая к косвенным методам.

Из других явлений сорбции на кафедре были изучены процессы адсорбции и хемосорбции на гидратах окислов ряда металлов: алюминия, меди, железа. Результаты этих исследований частично опубликованы в статьях об основных солях алюминия, образующихся в результате воздействия нейтральных солей алюминия на его гидроокислы, (129, 130) и в статье о зависимости скорости коррозии железа от рН раствора и пассивации металла в щелочных растворах (131); то и другое оказалось в тесной зависимости от характера взаимодействия электролита (кислоты или щелочи) с образующимися при окислении металла гидратами окислов. Результаты работ по изучению сорбции на гидроокислах отреферированы также в двух авторефератах (178, 133) диссертаций.

Из основных результатов этого цикла работ можно отметить следующие.

1. Сорбционные свойства гидратов окислов зависят от их кристаллической структуры. Менее устойчивые структуры соответствуют большей сорбционной активности. Например, в ряду гидратов окислов алюминия сорбционная активность падает от бёмита к байериту и далее к гидраргилиту, наиболее устойчивой кристаллической модификации гидроокиси алюминия.

2. Сорбционные свойства гидратов окислов зависят также от характера структурных элементов в кристаллической решетке. Так, например, гетит — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — которому может быть приписано строение HFeO_2 , по полученным данным более способен к обмену с катионами электролита, тогда как лепидокрокит, имеющий тот же состав — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но другое строение — $\text{FeO}(\text{OH})$, более способен к обмену с анионами электролита.

3. Сорбция на окисле или гидрате окисла солей того же металла приводит к образованию основных солей. Этому хемосорбционному процессу часто, однако, предшествует стадия адсорбции ионов поверхностью кристалла, длительность которой зависит от аниона соли.

4. Параллельно сорбции электролитов весьма часто имеет место гидратация поверхности кристаллов, а в ряде случаев и их набухание, с образованием гелей, как это было обнаружено при исследовании сорбционных свойств гидратов окислов алюминия.

В тесной связи с изучением сорбционных свойств гидроокисей находятся проводимые на кафедре исследования основных солей металлов (алюминия). Основные соли являются продуктами взаимодействия не только гидратов окислов металлов и их солей, но и самих металлов с их солями, а поэтому изучение их важно также и с точки зрения коррозии металлов. Наиболее интересный объект для исследования представляют основные хлористые соли алюминия, благодаря их способности к полимеризации. При испарении их водных растворов некоторые из них образуют стекла, способные поглощать влагу и снова набухать в воде. Интересны так же их оптические свойства. При облучении ультрафиолетовым светом основных солей алюминия более сложного состава ($\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$), последние начинают люминесцировать. Все эти факты, обнаруженные А. Гроскауфманисом, были подвергнуты затем более подробному изучению. Часть полученных результатов опубликована в статьях (134, 135.) Из основных выводов работы А. Гроскауфманиса интересно сделанное на основе изучения спектров люминесценции заключение о причинах люминесценции основных хлоридов алюминия. Она

должна быть приписана не каким-либо примесям, а жесткости структуры этих полимерных солей и наличию гомеополярной связи между атомами алюминия и кислорода (136).

Ко второму из указанных выше направлений научных работ относятся проведенные на кафедре исследования коррозионного и электрохимического поведения алюминия в растворах электролитов. Так как алюминий в обычных условиях несет на своей поверхности прочную защитную пленку окисла, которая в процессе взаимодействия с электролитами или разрушается, или наоборот упрочняется (при действии окислителей), частично меняя свой состав (при действии солей с многовалентными анионами), то на свойства этой пленки было обращено особое внимание. Ю. Балодисом (132) был разработан новый метод определения омического сопротивления этой пленки, который, возможно может быть распространен и на другие металлы. Этот метод (137) заключается в измерении и сопоставлении внутренних сопротивлений гальванических элементов, составленных в комбинации с каломелевым электродом из испытуемого металла и металла с ничтожно малым пограничным сопротивлением. В качестве электрода с пограничным омическим сопротивлением, близким к нулю, был взят амальгамированный алюминий. Условия применения метода — малая сила тока. Параллельно с изучением омического сопротивления, измерялись электродный потенциал и скорость коррозии металла в зависимости от времени и концентрации растворов. Основные результаты описаны в автореферате диссертации Ю. Балодиса (132) и частично опубликованы (138). Установлена количественная связь между скоростью коррозии и сопротивлением пограничного слоя, которые обратно пропорциональны друг другу, чем подтверждается электрохимический механизм коррозии металлов в растворах электролитов. Указанная закономерность наблюдается при взаимодействии алюминия с растворами солей калия (KCl , K_2SO_4) и солей самого алюминия ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$) [138, 139].

Из других свойств пленок и осадков, возникающих на поверхности алюминия, а также цинка, был изучен их электрический заряд (140). Был применен метод специфической сорбции красителей, содержащих окрашенные ионы того или иного знака. Было установлено, что знак заряда частиц пленок и осадков зависит от состава электролита, его аниона. Напр. в растворах хлоридов на поверхности алюминия и цинка возникают положительно заряженные частицы, в растворах фосфата калия, натрия — отрицательно заряженные частицы, в растворах сульфатов, в зависимости от их концентрации, как те, так и другие. Эти факты в дальнейшем были широко ис-

пользованы в работах по изучению коррозии, проведенных под руководством Л. К. Лепинь, в Институте Химии Академии Наук Латв. ССР, и послужили основой для построения коллоидно-химической теории торможения коррозии в солевых растворах, подтвердившись и на других объектах исследования коррозии (свинец, железо). (См. серию статей в Известиях Академии Наук Латв. ССР, опубликованных под общим названием «Коллоидно-химические явления на поверхности металлов и торможение коррозии в солевых растворах»). Эта работа послужила началом для координации исследований по коррозии, выполняемых на кафедре физической химии Латв. Гос. Унив. и в Ин-те Химии Академии Наук Латв. ССР и объединяемых общим руководством.

В порядке этой координации на кафедре были выполнены также А. Шмитом некоторые из его работ по окислению металла в высокораздробленном состоянии [141, 142]: золи кадмия и золи сурьмы и висмута. Изучение окислительных процессов в золях имеет значение не только для коллоидной химии, но в случае металлических зелей и для выяснения ряда вопросов, связанных с механизмом взаимодействия металлов с водными растворами. На основе данных, полученных при изучении кинетики окисления высокораздробленных металлов — алюминия и цинка — водой, была выдвинута гидридная теория механизма реакции металл + вода и выведено уравнение для скорости этой реакции (143). В основе вывода лежит предположение, что при контакте металлов с водой имеет место поляризация как молекул воды, так и поверхностных атомов металла, в результате которой на границе раздела металл—вода возникают два вида связи: Met—ОН и Met—Н. Характер этих связей зависит от электронной структуры атомов металла и структуры его кристаллической решетки, в зависимости от чего в дальнейшем могут образоваться фазовые соединения различной термической устойчивости и различной стойкости по отношению к воде. Гидриды металлов начал периодов системы элементов Менделеева характеризуются меньшей стойкостью, в результате чего и наблюдается выделение водорода при контакте этих металлов с водой.

Указанные выше два основных направления научно-исследовательской работы в плане работ кафедры объединяются общей проблемой «Взаимодействия металлов и их окислов и гидроокислов с электролитами». Помимо входящих в эту проблему тем за обозреваемый период на кафедре были выполнены работы и в других областях физической химии: растворимости газов в растворах электролитов (144) полярографии (145, 146), физико-химического анализа

(147). В этих работах, как и в разобранных выше работах (140, 141, 126, 134, 135), принимали участие наши студенты-дипломанты. В работе по растворимости кислорода в растворах хлоридов была установлена независимость растворения кислорода от катиона соли. В работе по полярографическому определению фурацилина была впервые установлена возможность точного определения концентрации этого важного медицинского препарата с помощью полярографии и был разработан соответствующий режим. Метод нашел широкое применение. В работе по полярографическому определению алюминия установлены аномальные полярографические свойства гидратированного иона алюминия, определяющие узкие пределы значений рН раствора, при которых этот ион может быть определен полярографически, и необратимость разряда этого иона на ртутнокапельном катоде.

Кафедра технологии силикатов. Научно-исследовательская работа на химическом факультете в области технологии силикатов возглавлялась Ю. Эйдуком и с 1945 по 1957 г. развивалась в следующих направлениях:

- 1) исследование глин и изделий из них;
- 2) „ глазурей, эмалей;
- 3) „ систем керамических диэлектриков;
- 4) „ песка;
- 5) „ гипса и замедлителей сроков схватывания гипса;
- 6) „ возможности применения местного обожженного доломита в производстве силикатных изделий;
- 7) исследование местных вяжущих.

Широкий размах получили исследования полезных ископаемых Латвийской ССР и их применения. Это вызвано тем обстоятельством, что республиканская силикатная промышленность требовала все новые и новые данные о местном сырье для расширения ассортимента и улучшения качества изделий. Во многих направлениях кафедра технологии силикатов сотрудничала с соответствующими институтами АН Латвийской ССР, особенно с лабораторией химии силикатов Института Химии, и с заводами.

Исследование глин Латвийской ССР в ЛГУ проводится в течение длительного периода. Для правильного планирования дальнейших работ Эйдуком в одной из обзорных статей (150) были подведены итоги по исследованию глин, произведенных до 1946 года в разных учреждениях, и намечены дальнейшие работы и разрешаемые проблемы.

В работах (151, 152) приведены исследования около тысячи образцов глин всех геологических систем. Определены

транулометрический состав и керамические свойства, кроме того определены химический, минералогический состав и физико-химические свойства более типичных образцов. В результате проведенной работы дана классификация местных глин по образованию, составу и свойствам, уточнена методика исследования, выяснен минералогическими и рентгенографическими методами минералогический состав. В дальнейшем минералогический состав глин Латвийской ССР уточнялся в работах Ю. Эйдукса и сотрудников как в лаборатории химии силикатов Академии Наук Латв. ССР, так и на кафедре.

В широко развернутых полупроизводственных опытах были выяснены и уточнены все факторы, необходимые для организации клинкерного производства из Туйских глин формовой полусухим способом. Все эти результаты послужили базой для организации в республике производства половых плиток из девонских глин. В дальнейшем отдельные вопросы были подвергнуты более детальному изучению.

Были исследованы физико-химические условия вспучивания глин и на основе этих данных выяснены возможности получения плотных и вспученных — типа керамзита (154, 155) — изделий.

В целях уточнения коллоиднохимических свойств и минералогического состава определялись адсорбционные свойства различных органических красителей глинами Латв. ССР (156). Максимальная адсорбционная способность наблюдалась у триасских глин, для которых характерно значительное содержание монтмориллонита. Результаты этих исследований могут быть использованы при оценке местных глин как адсорбентов при производстве красок.

В республике большое значение имеет месторождение девонских глин Цесис—Мурлея, где залегают глины фиолетового, зеленого и коричнево-красного оттенков (157, 158). В нижних горизонтах этого месторождения встречаются довольно твердые включения, состоящие из нормального и мергелистого доломитов.

После фракционирования на три фракции и детального исследования выяснилось, что физические свойства разноцветных глин различны. Это различие вызвано главным образом колеблющимся содержанием природных отощителей. После их отделения свойства тонкодисперсной части разноцветных глин мало различаются.

Полученные данные о составе, физико-химических и керамических свойствах не только обогащают наши знания о самых глинах, но дают много полезных указаний, необходимых

для производства качественных керамических изделий. Цесисский кирпичный завод, частично используя данные проведенных исследований, стал одним из лучших в республике по качеству изделий.

В связи с большим размахом производства гончарных труб в Латвийской ССР была сделана попытка выяснить, какие виды глин являются наилучшими для этой цели и при какой минимальной температуре необходимо проводить обжиг гончарных труб (159). Выяснилось, что изделия из глин с небольшим содержанием карбонатов, особенно из девонских, являются наиболее кислотоустойчивыми. Для получения достаточно кислотоустойчивого черепка гончарные трубы должны иметь водопоглощение $< 15\%$ и обожжены не ниже 1000° .

В последнее время очень актуальным стал вопрос морозостойкости местных стройкерамических изделий. Исследования Ю. Эйдука и Э. Кисис (160) показали, что разрушения от воздействия влаги и низких температур возникают в первую очередь в тех изделиях, которые были изготовлены с нарушением установленного технологического режима. Было показано, что морозостойкость черепка зависит главным образом от характера пористости и что по структуре пор можно судить о морозостойкости изделий.

Много труда сотрудники кафедры вложили в исследование глазурей и эмалей. При исследовании несколько десятков образцов свинцовых гончарных глазурей и гончарной посуды, полученных от гончарок различных районов Латвийской ССР, было установлено, что посуда, покрытая свинцовыми глазурами, часто может оказаться вредной для здоровья людей (161). В связи с этим стали выясняться возможности получения легкоплавких бессвинцовых и безборных гончарных стройкерамических и фаянсовых глазурей. В результате исследования была разработана фторсодержащая гончарная глазурь и внедрена на гончарке Рижского фарфоро-фаянсового завода (162).

На фаянсовом цехе того же завода была внедрена бессвинцовая и безборная глазурь «Б» и в дальнейшем на базе широко поставленных экспериментальных работ выяснен ряд практических и теоретических вопросов, способствующих улучшению качества фаянсовых изделий и снижению температуры обжига (163, 165).

При расширении исследовательских работ по применению многокомпонентных составов А. Иесалниесе (166) получена глухая легкоплавкая циркониевая глазурь для строительной керамики без PbO и V_2O_5 с оптимальной температурой наплавления 900° .

В связи с некоторой дефицитностью соединений циркония,

разработана глухая цинковая глазурь для температуры обжига $\approx 900^\circ$ (167).

По просьбе завода «Ригас Сарканайс Металистс» О. Максимовой, П. Паукшом и Ю. Эйдуком разработана высококачественная заглушенная эмаль (168). Применяя титановый пламень, разработана легкоплавкая безборная фритта, на основании которой можно получить цветные эмали различных ярких цветов (168). В дальнейшем уточнялись некоторые технологические факторы для получения качественных покровных эмалей по чугуну (169).

В двух специальных исследованиях (170, 171) выяснена степень воздействия фторсодержащей стекломассы на огнеупорный припас различного состава. Полученные данные имеют практическое значение для местного стекольного завода «Комунарс».

Исследования систем керамических диэлектриков проводились в области титановой конденсаторной керамики Э. Фрейденфельдом и А. Аписитис по тройной системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$ (172, 173). Проводились комплексные исследования: определялись керамические свойства, проводился фазовый рентгеновский анализ и определялись диэлектрические свойства.

Были обнаружены пределы, в которых образуются в данной системе твердые растворы. Установлено изменение основных диэлектрических параметров с изменением состава. Некоторые составы могут быть рекомендованы для промышленности.

В области исследования песка обобщались и уточнялись результаты ранее начатых работ (174, 175). Установлено, что в окрестностях Риги месторождения белого оподзоленного песка невелики и качество песка сильно колеблется, ввиду чего соответствующим отраслям промышленности рекомендовалось приступить к использованию песка других геологических систем — девонской и юрской. Эти рекомендации нашли должный отклик и часть местных стекольных заводов стали использовать девонские пески месторождения Бале.

В статье (176) собраны результаты применения различных методов обогащения девонских, юрских и четвертичных песков. Способ обогащения на сотрясательном столе при испытании всех образцов песка почти во всех случаях дал наилучшие результаты.

Полученные данные имеют большое практическое значение. Применением рекомендованного способа можно было бы всю стекольную и тонкокерамическую промышленность республики обеспечить местным высококачественным кварцевым песком.

Исследования гипса проводились в двух направлениях: 1) выяснялись условия получения максимально прочного гипса с длинными сроками схватывания и 2) выяснялись оптимальный состав и условия получения замедлителей наибольшей активности и экономически выгодных.

На базе широко поставленных лабораторных исследований и полужавудских испытаний по обезвоживанию гипса до 400° в различных условиях был выяснен ряд неразрешенных важных теоретических и технологических вопросов, при соблюдении которых удастся получить обожженные гипсы с ранее заданными свойствами, именно: с длинными сроками схватывания, с большой текучестью, прочностью и т. д. (177). Обожженный гипс меняет свои свойства и после обжига. Показано (178), что причину этого явления надо искать в модификационном и гранулометрическом составе гипсового вяжущего. Оказалось, что большое влияние на физические свойства имеет также гигроскопическая влажность полугидрата.

Уточнена методика исследования замедлителей. Выяснены факторы, влияющие на свойства органических замедлителей при их изготовлении при нормальном и повышенном давлении, в автоклавах (179, 180, 181).

Лучшие из полученных замедлителей по своему качеству превосходят исследованные зарубежные замедлители.

Работы Ю. Эйдука, А. Вайвада и Ф. Цирулиса (182) показали, что из обожженного при $800-900^{\circ}$ гипса получается хороший наполнитель бумаги с белизной 95—101%. Полученная бумага имеет лучшую степень белизны и тверже чем бумага, наполненная каолином.

Исследования возможностей применения доломитовой извести для изготовления силикатного кирпича, проведенные Я. Озолинъ, Ю. Эйдук и А. Казинь (183, 185), установили, что Саулкалнский доломит, обожженный при низкой температуре, с полным успехом может быть использован в производстве силикатного кирпича. Выяснены также новообразования при гидротермальной обработке силикатных масс, роль некоторых добавок к упомянутым массам и роль окиси магния при изготовлении силикатного кирпича из доломитовой извести (186). Эти работы имеют как теоретическое, так и практическое значение.

Э. Фрейденфельд провел исследования по ряду местных вяжущих веществ. Им установлено положительное действие ряда добавок: гипса, полугидрата, суперфосфата, олеиновой кислоты, сульфитспиртовой барды и др. на помол и свойства романцемента (187).

Он показал, что при 700° обожженный Саулкалнский доло-

мит является хорошим каустическим доломитом (188) и что лигнофосфогипс пригоден для производства вяжущих веществ (189). Э. Фрейденфельдом и У. Седмалисом установлено, что гранулированные шлаки Лиепайского завода «Сарканайс Металургс» можно использовать для производства местного вяжущего вещества и для изготовления шлакопесчаных блоков для малоэтажного строительства (190).

Завершенные работы обогатили науку о силикатах многими новыми познаниями, способствующими дальнейшему развитию силикатной промышленности и лучшему использованию местного сырья.

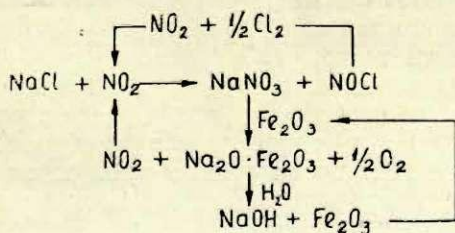
Кафедра общей химической технологии. Проводившиеся на этой кафедре работы можно отнести в основном к двум направлениям: технология неорганических веществ и химическая технология древесины.

К первому направлению следует отнести работы по изучению условий образования разных модификаций карбоната кальция, разработке метода получения едкого натра из хлористого натрия термическим путем и работы по коррозии алюминия и его бинарных сплавов.

Исследованы условия образования разных модификаций карбоната кальция и зависимость удельной поверхности от температуры и присутствия в растворе других ионов (191). Изучены свойства искусственно приготовленных разных модификаций карбоната кальция и влияние различных факторов на их устойчивость. Обследована карбонатация водных растворов гидрата окиси кальция при разных режимах. Ставились также опыты с растворами бикарбоната кальция при нагревании и в присутствии некоторых добавок (192, 193).

В этих работах впервые показано, как следует вести процесс карбонизации для получения осажденного мела с определенными техническими показателями.

Над изысканием возможностей производства термическим путем едкого натра работал Л. Осипов и А. Иевиньш. В основу положена следующая схема реакций:



Исследовано термическое разложение чистого нитрата натрия и его смесей с следующими окислами: CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , PbO , Mn_2O_3 , MnO_2 , CoO , NiO , CdO и Bi_2O_3 .

Результаты проведенных в этом направлении опытов подробно изложены в работах (194, 195, 196).

Учитывая огромную роль, которую в технике играет алюминий и его сплавы, на кафедре ставились работы по изучению коррозии алюминия и его бинарных сплавов в щелочах (197).

В нашей республике отсутствуют залежи каменного угля и нефти, поэтому известный интерес имеет проблема получения искусственных жидких топлив, минеральных масел и других продуктов из местного топлива — бурого угля, торфа и сапропеля их химической переработкой. В этой связи исследовался бурый уголь Лосеского района (198). Установлен химический характер и его пригодность для пирогенетической переработки. Термическому разложению и исследованию свойств получаемых продуктов подвергался также торф (199) и сапропель болот Латвийской ССР. В ходе опытов удалось установить, что для получения жидкого топлива и разных химических продуктов самым перспективным является сапропель, исследованию которого было уделено основное внимание.

Установлено количество и состав первичного дегтя (200, 201). Изучено термическое разложение сапропеля в зависимости от температуры нагрева (202); исследован полукокс, подсмольная вода и свойства газовой фазы (203); даны критические соображения о возможности очистки отдельных фракций сапропелевого дегтя (204).

По технологии целлюлозы основные работы проделаны В. Карливаном и П. Одинцовым. Для выяснения влияния серных соединений натрия при сульфатной варке целлюлозы были поставлены опыты по взаимодействию раствора едкого натра с элементарной серой и опытные варки по выяснению влияния сульфида, сульфита и тиосульфата натрия на выход, химические и механические свойства целлюлозы (205).

Несколько работ посвящены изучению химизма сульфатной варки целлюлозы и исследованию изменений, претерпеваемых основным компонентом древесины — лигнином в процессе варки. Установлено, что в процессе варки в лигнине возрастает содержание кислых групп. Обсуждены вопросы об источниках образования этих групп. Изучена роль серы в процессе образования и растворения сернистых соединений лигнина. Описаны опыты по окислению препаратов лигнина щелочным нитробензолом и определены выходы ванилина. (206, 207, 208).

Проведены рентгенографические исследования термически обработанных древесной целлюлозы и холоцеллюлозы. При этом установлен весьма интересный факт повышения степени ориентированности для древесной целлюлозы при 260° С, что может иметь значение при выработке режимов обработки целлюлозы (209).

Некоторые вопросы лесохимической технологии, как антисептирование древесины, разработка способов облагораживания канифоли, изучение процессов термического распада отдельных компонентов древесины и использование хвои освещена в работах А. Калниньш, В. Сергеевой и В. Эбеле.

Целая серия опытов была поставлена с целью поиска новых путей для борьбы с домовым грибом *Merulius lacrymans*. Удалось доказать, что антисептиками могут быть даже в воде нерастворимые соединения. Найдены новые соединения для борьбы с домовым грибом. Разработана рецептура воднобитумной эмульсии (210).

Исследования по облагораживанию канифоли были поставлены с целью получения новых видов искусственных смол, являющихся основой для приготовления высококачественных лаков. В результате проделанной работы были найдены режимы получения искусственных смол путем этерификации еловой канифоли многоатомными спиртами и фенолами (211, 212, 213, 214).

Технология пиролиза древесины в настоящее время нуждается в пересмотре, так как становится мало рентабельной. Изыскание новых способов пиролиза требует данных о механизме процесса, а также данных о способах получения более широкого ассортимента товарных продуктов. На кафедре общей химической технологии изучалась термическая деструкция компонентов древесины, причём особое место заняли исследования кинетики процесса термораспада ксилана и холоцеллюлозы в высоком вакууме (215, 216).

В лесном хозяйстве ежегодно теряются огромные количества хвои, рациональное использование которой могло бы дать целый ряд ценных продуктов. В связи с тем на кафедре исследовалась хвоя как витаминное сырьё. Изучались сезонные изменения количества каротина, хлорофилла, витамина С, экстрактивных веществ, гемицеллюлоз в зависимости от возраста хвои. Впервые в хвое определен количественно витамин Е.

Разработан метод частичного гидролиза хвои, который дает возможность получить концентрат витамина С, не содержащий дубильных веществ и без горького вкуса. Рассмотрены вопросы комплексной переработки хвои. Разработан метод

получения каротиновых препаратов (217, 218, 219, 220, 221, 222).

В Латвийской ССР весьма ценным источником сырья в производстве дубильных веществ может служить ивняк. Исследования кор ивовых пород показали, что особенно высокий процент дубильных веществ содержат коры ив, растущих на приморской песчаной почве. Установлено количество дубильных веществ в коре ив в зависимости от места прорастания и от возраста. Определено содержание веществ в зависимости от времени года, количества осадков и температуры. Изучены разные способы искусственного увеличения дубильных веществ в коре растущих ив (223).

По технологии гидролиза древесины были поставлены опыты по получению кормовых дрожжей из сапропеля. Удалось установить, что сапрпель легко гидролизуеться, и гидролизат его можно вести сульфитным щелоком или разбавленной серной кислотой.

Для утилизации сахаров сапрпелевого сусла рекомендуеться применять дрожжи *Monilia turganica*. Выход дрожжей получен $150 \div 170\%$ от веса использованного сахара. Дрожжи могут использоваться как концентрированные корма в рационе животноводческих ферм (224).

Исследования гидролиза еловой древесины концентрированной серной кислотой показали, что в древесине имееться по меньшей мере две фракции пентозанов, гидролизующихся с различной скоростью. Изучена зависимость между концентрацией кислоты и температурой гидролиза. Найдены оптимальные условия для гидролиза еловой древесины (225).

Гидролизом еловой холоцеллюлозы удалось установить, что характер изменения скорости реакции не зависит от присутствия лигнина, $\frac{1}{2}$ определяется биоструктурой углеводной части клеточных оболочек. Лигнин тормозит растворение полисахаридов. На основании полученных результатов делается предположение о механизме торможения реакции гидролиза лигнином (226).

До 1951 г. при Химическом фак. ЛГУ существовало **фармацевтическое отделение**. Научно-исследовательская работа преподавателей этого отделения была направлена, главным образом, на изучение местного растительного сырья, используемого для приготовления лекарственных средств. Я. Майзите исследовал состав Латвийских сухоперогонных скипидарей (231) и местной черной горчицы. Попутно им была подвергнута экспериментальному сравнению методика количественного определения аллилового изотиоцианата (232). Е. Свирловский охарактеризовал химический состав действующих

веществ из корневищ *Cicuta virosa* L. (223). В Ваверане показала, что корневища раскидистого папоротника (*Dryopteris dilatata* Asa Gray) можно использовать для приготовления употребляемого в медицине эфирного экстракта. Ею выделены в кристаллическом виде и некоторые действующие вещества (234). В. Шкилтер дал довольно подробную характеристику целебных грязей Лимбажи (184).

Как видно из нижеприведенного списка литературы по всем кафедрам Химического факультета ЛГУ за отмеченный период опубликованы 234 научные работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кешан, Проблемы химии боратов, Сб. Химия боратов, АН Латв. ССР, Рига, 1953.
2. А. Gode, Litija tetraborats. Тетрорат лития, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 3 (20), 91.
3. А. Kešans, Par svina boratiem I. Бораты свинца I, Изв. АН Латв. ССР, 1947, 4, 98.
4. А. Kešans, Par svina boratiem II. Бораты свинца II, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 12 (17) 78.
5. Н. Gode, Kalcija heksaborats. Гексаборат кальция, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 10 (27) 101.
6. Н. Gode, Kalcija diborats. Диборат кальция, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 8 (37), 95.
7. Н. Gode un Н. Simane, Stroncija diborata sinteze. Синтез дибората стронция, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 9 (38), 52.
8. Н. Gode un Н. Simane, Stroncija diborata īpašības. Свойства дибората стронция, 1951, 4 (45), 629.
9. А. Кешан, Э. Купакс и С. Вимба, Диборат бария, Изв. АН Латв. ССР, 1951, 3 (44), 463.
10. А. Кешан, А. Паэгле и С. Вимба, Гексаборат марганца, Изв. АН Латв. ССР, 1951, 6 (47), 955.
11. А. Кешан и К. А. Штрenk, Тетрорат серебра, Изв. АН Латв. ССР, 1953, 5 (70), 97.
12. А. Кешан, Л. Гарша и С. Вимба, Тетрорат марганца, Изв. АН Латв. ССР, 1952, 5 (58), 65.
13. А. Кешан и Е. М. Шварц, Гексаборат калия и магния, Изв. АН Латв. ССР, 1953, 8 (73), 107.
14. А. Кешан и И. Стрейпа, Октоборат калия бария, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 5 (82), 105.
15. А. Кешан и Л. П. Крымова, Гексаборат никеля, Изв. АН Латв. ССР, 1956, 11 (102), 131.
16. А. Кешан и Г. Межараун, Тетрорат кадмия, Изв. АН Латв. ССР, 1955, 7 (96), 137.
17. Л. П. Крымова, Исследование в области боратов никеля. Автореферат диссертации, Рига, 1952.
18. Л. П. Крымова, Аммиакаты боратов никеля, Изв. АН Латв. ССР, 1956, 4 (105), 139.
19. Г. Гode, Октоборат калия и кальция, Изв. АН Латв. ССР, 1952, 1 (54), 89.
20. В. В. Хадорченко, Синтез и исследование боратов меди. Автореферат диссертации, Рига, 1953.

21. Г. К. Гобе и А. Кешан. Синтез боратов в водных растворах, Сб. Химия боратов, АН Латв. ССР, Рига, 1953.
22. А. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, АН Латв. ССР, Рига, 1956.
23. Л. Б. Нателис и А. Ф. Иевиньш, Комплексный аммиакат трехвалентного кобальта с борной кислотой, Учен. записки Латв. Гос. универ. Хим. фак., III, 35 (1956).
24. Я. К. Путный и А. Ф. Иевиньш, Дицинка гексаборат $Zn_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$, Учен. записки Латв. Гос. универ., Хим. фак. III, 41, (1956).
25. А. Ieviņš und M. E. Straumanis, Inlösungsbringen von Substanzen einschliesslich Aufschussverfahren, Fresenius-Jander, Handb. d. analyt. Chemie, Bd. IX, T. 2, S. 60, 1956.
26. В. Штал и А. Зизум, Селепоцианамеркуриот-ион как реагент, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. II, 219 (1952).
27. А. Ieviņš, Par kalcija noteikšanas metodēm. Методы определения кальция. Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. I, 1 (1949).
28. А. Ieviņš un F. Osis, Mazu kalcija daudzumu noteikšana vārāmās sāls šķīdumos. Определение малых количеств кальция в растворах поваренной соли, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 8 (13), 27.
29. А. Ieviņš, F. Osis un E. Mateuss, Par dažādu kvantitatīvā analīze lietojamu kalcija, magnija, cinka, kadmija, svina un dzelzs nogulšņu apstrādāšanas metodēm. Методы обработки осадков при количественном определении кальция, магния, цинка, кадмия, свинца, олова и железа, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 37 (1952).
30. А. Ieviņš un M. Upeniece, Manganometriskā dzelzs noteikšana titāna klātienē. Манганометрическое определение железа в присутствии титана, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 9 (38), 51.
31. А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Гудринице, Ю. А. Банковский и Я. А. Цирул, Реакция двухвалентного железа с триоксимом 1,1-диметилциклогександиона-3,5, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV, 3 (1957).
32. А. Иевиньш и Э. Гудринице, Определение калия тетрафенилборатом натрия, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 8 (85), 131.
33. Э. Янсон, А. Иевиньш и Э. Гудринице, Применение тетрафенилбората натрия в количественном анализе. I объемное определение алифатических аминов, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. IV, 9 (1957).
34. А. Ф. Иевиньш и Э. Ю. Гудринице, К вопросу о титрометрическом определении алифатических и ароматических аминов тетрафенилборатом, ЖАХ, II, 735 (1956).
35. А. Ф. Иевиньш и Э. Ю. Гудринице, Определение калия тетрафенилборатом натрия, ЖАХ, 9, 270 (1954).
36. А. Kešans un Ed. Mačiūskis, Mazu fosforskābes daudzumu kvantitatīva noteikšana ar amonija molibdatu. Количественное определение малых количеств фосфорной кислоты молибдатом аммония, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. I, 71, (1949).
37. М. Нургалиева, Осаждение нитроформа органическими красящими веществами, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. I, 72, (1949).
38. А. Иевиньш, Асимметрический метод определения параметров элементарной ячейки кристаллов, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 8 (13) 35.
39. А. Ф. Иевиньш и Я. К. Озол, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига, 1956.
40. J. Ozols, Pētījumi par bismutilnitrātiem. Исследования висмутилнитратов, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 4 (33), 87.
41. J. Ozols, Bismutilnitrāta $BiONO_3 \cdot H_2O$ modifikācijas. Модификации висмутилнитрата $BiONO_3 \cdot H_2O$. Изв. АН Латв. ССР, 1950, 5 (34), 84.

42. *J. Ozols*, Bismutilnitrata $2\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali. Кристаллы висмутинитрата $2\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изв. АН Латв. ССР, 1950, 6 (35), 49.
43. *J. Ozols*, Baziskais bismuta sulfats $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Основной сульфат висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Изв. АН Латв. ССР, 1951, 1 (41), 127.
44. *J. Ozols*, Baziska bismuta sulfata $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ kristali. Кристаллы основного сульфата висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Изв. АН Латв. ССР, 1952, 6 (59), 136.
45. *А. Ф. Иевиньш, Я. К. Озол и Э. Ю. Гудриниеце*, Тетрафенилборат калия, Изв. АН Латв. ССР, 1955, 7 (96), 135.
46. *Г. П. Межжарауп и А. Ф. Иевиньш*, Тетрафенилбораты аммония калия, рубидия, цезия, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. III, 49 (1956).
47. *Я. Саука*, О кристаллических модификациях фтористого свинца, ЖОХ, 19, 1453 (1949).
48. *Я. Саука*, Прецизионные постоянные решетки и коэффициенты термического расширения фтористого свинца, ЖФХ, 25, 41, (1951).
49. *Я. Саука и Я. Путьнынь*, Тетраборат калия как основное вещество в ацидиметрии, ЖАХ, 11, 668 (1956).
50. *Я. Саука*, Кристаллы тетрагидрата тетрабората калия, Кристаллография (печат.).
51. *Я. Я. Саука, С. К. Апинит и Г. В. Озолин*, Кристаллографические и рентгенографические исследования селената бария, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 31 (1956).
52. *А. Ieviņš, Lielais krievu zinātnieks D. I. Mendelejevs*. Великий русский ученый Д. И. Менделеев, Изв. АН Латв. ССР, 1947, 3, 102.
53. *А. Кеšанс, D. Mendelejevs Klasiskās valences teorijas pamatliecjs*. Д. И. Менделеев основоположник классической теории валентности, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 13 (1952).
54. *И. Маркевич*, К вопросу об устойчивости связанных форм кальция в белковых средах, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 105, (1956).
55. *А. Кешан*, Сообщение по вопросам химии боратов, Изв. АН СССР ОХН, 1953, 575.
56. *А. Кешан и Э. Купакс*, Кексаборат бария, Труды Института химии АН ЛССР, I, 64 (1950).
57. *Г. Я. Ванаг и Э. Ю. Гудриниеце*, К вопросу о строении 2-нитроиндандиона и его солей, ЖОХ, 19, 1542 (1949).
58. *Е. Gudriniece*, Indandionkarbonskābes etilestera sālis. Соли этилового эфира индандионкарбоновой кислоты. Научные студенческие работы I, 36 (1950).
59. *G. Vanags, J. Eiduss un S. Hillers*, 2-Nitroindandiona-1,3 absorbcijas spektri ultravioletajā joslā. Спектры поглощения 2-нитроиндандиона-1,3 в ультрафиолетовой области, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 8 (25), 21.
60. *Э. Ю. Гудриниеце, О. Нейланд и Г. Ванаг*, Нитродимедон и некоторые его производные, ЖОХ, 24, 1863 (1954).
61. *О. Я. Нейланд, Э. Ю. Гудриниеце и Г. Я. Ванаг*, Галондопроизводные нитродимедона, ЖОХ, 26, 3139 (1956).
62. *Э. Ю. Гудриниеце, Э. Я. Дрейманис и Г. Я. Ванаг*, 2-Нитроперинафтиндандион-1,3 и некоторые его производные, ЖОХ, 26, 272 (1956).
63. *Э. Ю. Гудриниеце, Д. К. Курган и Г. Я. Ванаг*, 2-Нитро-5-фемилциклогександион-1,3 и его производные, ЖОХ (печатается).
64. *Г. Ванаг*, Расщепление этиленовой связи бромом в бензилиденбиндонах, ДАН СССР 89, 297 (1953).
65. *Г. Я. Ванаг*, Отделение первичных, вторичных и третичных аминов

- ских арилазо- β -дикетонов. I. Конденсация индандионон-1,3 с диазо-соединениями, ЖОХ, (печатается).
91. Э. Ю. Гудринице, Э. Я. Дрейманис и Г. Я. Ванаг, Сульфирование β -дикетонов диоксан-сульфотриоксидом, ДАН СССР, 110, 786 (1956).
 92. Э. Ю. Гудринице, А. Ф. Иевиньш и Г. Я. Ванаг, Сульфирование β -дикетонов диоксан-сульфотриоксидом II. Индандион-1,3-сульфокислота и ее соли. ЖОХ. (Печатается).
 93. Э. Ю. Гудринице, О. Я. Нейланд и Г. Я. Ванаг. Иодониевые производные β -дикетонов. I Реакции дитедона с подозобензолом, ЖОХ (печатается).
 94. О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг и Э. Ю. Гудринице, Иодониевые производные β -дикетонов. II Термическое разложение фенилдимедонилнодона. ЖОХ (печатается).
 95. E. Gudriniece, Padomju Latvijā sintezētās augšanas vielas. Синтезированные в Советской Латвии ростовые вещества. Научные студенческие работы 1, 26 (1950).
 96. Э. Гудринице, Ростовые вещества с конденсированными ядрами. Автореферат диссертации. Рига, 1951.
 97. Г. Ванаг и Э. Гудринице, Хлорметилирование 2-метилнафталина, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 11 (88), 103.
 98. Э. Гудринице, Л. Розите и Э. Лепика, Хлорметилирование 1-хлорнафталина, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 11 (88), 111.
 99. Э. Гудринице и Г. Ванаг, Хлорметилирование тетралина, Изв. АН Латв. ССР, 1955, 5 (94), 119.
 100. Э. Гудринице и Г. Ванаг, Хлорметилирование антрацена, ЖОХ, 26, 3123 (1956).
 101. E. Gudriniece un G. Vanags, Dibenzofurana chlormetilēšana. Хлорметилирование дибензофурана, Учен. записки ЛГУ Хим. фак., III, 99 (1956).
 102. G. Vanags un V. Vitols, Dzīvsudraba jodida molekulsavienojums ar jodetiķskābes etilesteri, Молекулярное соединение иодной ртути с этиловым эфиром иодуксусной кислоты. Труды Инст. химии АН Латв. ССР 1, 97 (1950).
 103. V. Grinšteins, Vielu poliploidās aktivitātes un mitozes indes funkciju atkarība no ķīmiskās konstitūcijas un alkaloidu daudzuma palielināšanās poliploidās Datura stramonium formās. Зависимость полиплоидной активности веществ и функций митотического яда от химической структуры и увеличение количества алкалоидов в полиплоидных формах дурмана. Автореферат диссерт. Рига, 1947.
 104. V. Grinšteins, C vitamīna saturs un dinamika dažādās Latvijas PSR audzētās gladiolu šķirnēs. Содержание и динамика витамина С в некоторых сортах гладиолусов, выращенных в Латвийской ССР, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. III, 125 (1956).
 105. V. Grinšteins, Pētījumi par C vitamīna biosintēzi augos. Биосинтез витамина С в растениях, Учен. записки ЛГУ, хим. фак. II, 223 (1952).
 106. З. Феймане и В. Гринштейнс, Концентрирование фитонцидов черемухи и их влияние на ферменты, Учен. записки ЛГУ, хим. фак. (печатается).
 107. В. Гринштейнс, Э. Калнина и Г. Виллере, Исследования усниновой кислоты и ее производных, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. (печатается).
 108. В. Гринштейнс и Э. Вальдштейне, Исследования механизма антибиотического действия усниновой кислоты и структурно ей родственных производных. Учен. записки, ЛГУ, Хим. фак., III, 155 (1956).
 109. V. Grinšteins un G. Villere, Pētījumi par dažu dibenzofurana derivātu

- un karbonskābju hidrazīdu ietekmi uz fermentu sistemām. Исследование влияния некоторых производных дибензофурана и гидразидов карбоновых кислот на ферментные системы, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 143, (1956).
110. *И. А. Ромадан*, Полиалкилнафталины и -декалины как смазочные масла, Изв. АН Латв. ССР, 1953, 12, 119.
 111. *И. А. Ромадан* и *Э. П. Родынь*, Алкилирование нафталина хлористым изоамилом и азоамиловым спиртом в присутствии $ZnCl_2$, H_3PO_4 , BF_3 , Изв. АН ЛССР, 1954, 6, 83.
 112. *И. А. Ромадан* и *В. К. Берзиня*, Алкилирование дифенила спиртами в присутствии фосфорной кислоты, ЖОХ, 25, 282 (1955).
 113. *И. А. Ромадан* и *Г. И. Рендель*, Алкилирование дифенила спиртами в присутствии BF_3 , ЖОХ, 26, 202 (1956).
 114. *И. А. Ромадан*, Алкилирование нафталина нормальными спиртами в присутствии BF_3 , ЖОХ (печатается).
 115. *И. А. Ромадан*, Алкилирование нафталина изоспиртами в присутствии BF_3 , ЖОХ (печатается).
 116. *И. А. Ромадан*, О предполагаемом механизме алкилирования спиртами в присутствии BF_3 , Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV.
 117. *И. А. Ромадан* и *Ю. Э. Пелчер*, Алкилирование нафталина спиртами в присутствии BF_3 под давлением, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV.
 118. *И. А. Ромадан* и *Л. Лауберте*, Алкилирование нафталина спиртами в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$, Изв. АН Латв. ССР (печатается).
 119. *И. А. Ромадан* и *С. Берга*, Алкилирование дифенила спиртами в присутствии $H_3PO_4 \cdot BF_3$ под давлением, ЖОХ (печатается).
 120. *И. А. Ромадан*, *Н. И. Шуйкин* и *Ю. П. Егоров*, Спектроскопическое исследование *n*-бутилнафталина, Изв. АН СССР, ОУН.
 121. *I. Romadane*, Krievu ķīmīķu loma ķīmijas zinātnes attīstībā. Роль русских химиков в развитии химической науки, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 5, 5.
 122. *L. Liepiņa*, Par fažu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu molekularās adsorbcijas procesos. О приложении правила фаз и закона действующих масс к молекулярной адсорбции, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 1, 26 (1949).
 123. *L. Liepiņa*, Par fažu likumības un darbīgo masu likuma lietošanu virsas ķīmiskās reakcijas. О приложении правила фаз и закона действующих масс к поверхностным химическим реакциям, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 1, 20 (1949).
 124. *Л. К. Лепинь*, Поверхностные реакции V. Подчинение правилу фаз и закону действующих масс. Журн. физ. химии, 24, 224, (1950).
 125. *Л. К. Лепинь*, *М. Н. Нургалиева* и *Г. И. Страхова*, Поверхностные реакции V. Сорбция ионов серебра беззольным углем и углем, покрытым пленкой металлического серебра, Журн. физ. химии, 30, 286 (1956).
 126. *М. Н. Нургалиева* и *Л. К. Лепинь*, Взаимодействие активированного угля с солями серебра в зависимости от аниона соли I, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., III, 69 (1956).
 127. *М. Н. Нургалиева* и *Л. К. Лепинь*, Взаимодействие активированного угля с солями серебра в зависимости от аниона соли II, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., V, 259 (1957).
 128. *М. Н. Нургалиева* и *Л. К. Лепинь*, Сорбция соляной, серной и уксусной кислоты углем, покрытым пленкой металлического серебра, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., V, 251 (1957).
 129. *L. Liepiņa*, *A. Vaivade* un *A. Veiss*, Par alumīnija baziskiem sāļiem. Об основных солях алюминия, Изв. АН Латв. ССР, 1953, 2 (67), 75.

130. *Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде* при участии *А. Р. Вейса*. Об основных солях алюминия. Журн. физ. химии 27, 217 (1953).
131. *Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде* и *З. Ф. Ошис*, Зависимость скорости коррозии от рН раствора и пассивация металла в щелочных растворах, Журн. физ. химии 29, 355 (1955).
132. *Ю. Р. Балодис*, Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфатов и хлоридов алюминия и калия. Автореферат диссертации. Латв. Гос. Унив., Рига, 1956 г.
133. *Э. С. Хомка*, Сорбция электролитов окисью и гидроокисью меди. Автореферат диссертации. Латв. Гос. Универс., Рига, 1956 г.
134. *A. Groskaufmanis un U. Alksnis*, Aluminijs chlorida kristalohidrata ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) luminescence. Люминисценция кристаллогидрата хлорида алюминия, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. III, 81 (1956).
135. *A. Groskaufmanis, У. Алкснис и А. Вейс*, Люминисценция гидрата окиси алюминия, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. IV.
136. *A. Groskaufmanis*, Оптические свойства некоторых основных хлоридов алюминия, полученных растворением металлического алюминия в концентрированном водном растворе хлористого алюминия, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. IV.
137. *Ю. Р. Балодис*, Метод определения омического сопротивления пограничного слоя металла, свободно корродирующего в растворах электролитов, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. III, 89 (1956).
138. *Ю. Р. Балодис*, Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах сульфата калия, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. IV.
139. *Ю. Р. Балодис, З. В. Клявиньш и Л. К. Лепинь*, Сопротивление пограничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах хлорида алюминия, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. IV.
140. *Л. Лепинь и Э. Замуэлис*, Электрический заряд продуктов коррозии алюминия в растворах солей калия, Изв. АН Латв. ССР, 1951, 7 (48), 1095.
141. *A. Smiis*, Koloido metalu oksidēšana ar gaisa skābekli. Окисление коллоидных металлов кислородом воздуха, Труды института химии АН Латв. ССР 1, 34 (1950).
142. *А. П. Шмит*, Окисление коллоидных металлов. Автореферат диссертации. Рига, 1957 г.
143. *Л. К. Лепинь*, О кинетике взаимодействия металлов с водой. ДАН СССР, 99, 117 (1954).
144. *Л. К. Лепинь и Б. П. Мацевский*, Растворимость кислорода в водных растворах некоторых электролитов, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. III, 55 (1956).
145. *Ю. Р. Балодис, И. Ф. Айзпуриете и Л. К. Лепинь*, Полярографическое определение фурацилина. Сборник «Фурацилин и опыт его применения». Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1953, стр. 97.
146. *Я. П. Страдынь и Л. К. Лепинь*, О полярографическом определении алюминия, Журн. физ. химии.
147. *Л. К. Лепинь и Б. П. Мацевский*, Изобора двойной системы бутильный спирт (н)-хлороформ, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. III, 65 (1956).
148. *А. Р. Вейс*, Сорбционные свойства кристаллических модификаций гидрата окиси алюминия в водных растворах электролитов. Автореферат диссерт. Лат. Гос. Унив. Рига, 1956 г.
149. *L. K. Lépine*, Combinaisons et reactions superficielles. Сборник докладов Советской делегации на VI международном конгрессе Об-ва французских физико-химиков. Изд. АН СССР, Москва, 1956 г., стр. 3.

150. *J. Eiduks*, Pētījumi par māliem līdz 1949. gadam. Исследование глины до 1946 года, Труды инст. геолог. и геогр. АН Латв. ССР, 1, 223 (1947).
151. *Ю. Я. Эйдук*, Свойства глин Латвийской ССР и их пригодность для производства клинкерных изделий, Автореферат диссертации, Рига, 1949.
152. *J. Eiduks*, Latvijas PSR raksturīgāko mālu īpašības. Свойства типичных глин Латв. ССР, Ученые записки ЛГУ, хим. фак., IV.
153. *А. Д. Кешан, В. В. Хадорченко*, Исследование системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. V (1957).
154. *J. Eiduks un J. Ozoliņš*, Dažādās temperatūrās reducējošā atmosfērā ardedzinātu dažū Latvijas PSR mālu īpašības. Свойства глин Латвийской ССР после обжига в восстановительной среде при разных температурах, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. II, 199 (1952).
155. *Э. Ж. Фрейденфельд*, Опыт получения керамзита из глин Латвийской ССР, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 189 (1956).
156. *J. Eiduks, A. Vaivads un A. Pīlskalne*, Dažādu Latvijas PSR mālu adsorbcijas spējas. Адсорбционные свойства различных глин Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР, 1951, 2, 293.
157. *J. Eiduks un H. Matisons*, Dažu Cēsu Murlejas mālu atradnes mālu mineraloģiskais sastāvs un fizikalī ķīmiskās īpašības. Минералогический состав и физико-химические свойства некоторых глин месторождения Цесис-Мурлея, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 4, 101.
158. *J. Eiduks un H. Matisons*, Dažu Cēsu Murlejas atradnes mālu keramikās, fizikalās un ķīmiskās īpašības. Керамические и химические свойства некоторых глин месторождения Цесис—Мурлея, Изв. АН Латв. ССР 1954, 6, 119.
159. *J. Eiduks un E. Vitiņš*, Māli drenu caurulēm un to ardedzināšanas rakāre. Глины для гончарных труб и степень их обжига, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 3, 177 (1956).
160. *Ю. Эйдук и Э. Кисис*, Морозостойкость керамических изделий, Труды совещания по морозостойкости, НТО министерства пром. строит. матер., Рига, 1957.
161. *J. Eiduks*, Pētījumi par Latvijas PSR rādniecības glazūrām un glazētiem traukiem. Исследование гончарных глазурей и гончарной посуды Латвийской ССР, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак. 69 (1952).
162. *Ю. Я. Эйдук и Г. К. Годс*, Бессвинцовые и безборные гончарные глазури, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 12, 163.
163. *Ю. Я. Эйдук, В. Г. Рейнис и Л. А. Скуя*, Физико-химические свойства легкоплавких фаянсовых глазурей, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV, 1957.
164. *Г. Я. Ванас и А. К. Арен*, Взаимодействие аминов с 2-бензалиндандионом-1,3, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., V (1957).
165. *Р. Platā un U. Upenieks*, Bezsvina un bezbora fajansa glazuras iedarbība uz drumstalu. Воздействие бессвинцовой и безборной фаянсовой глазури на черепок, Научные студенческие работы ЛГУ, 2, 27 (1957).
166. *А. А. Исалнице и Ю. Я. Эйдук*, Свойства некоторых легкоплавких бессвинцовых и безборных глазурей для строительной керамики, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
167. *А. Исалнице, К. Лукстиньш и Ю. Эйдук*, Свойства глухих цинковых стройкерамических глазурей, Учен. записки ЛГУ, хим. фак., V (1957).
168. *Ю. Я. Эйдук, О. С. Максимова и П. Г. Пауки*, Титановые эмали по чугуну, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 169 (1956).
169. *Ю. Я. Эйдук, П. Г. Пауки и О. С. Максимова*, Влияние некоторых

- технологических факторов на свойства покровных эмалей по чугуноу, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
170. *О. С. Максимова*, Стеклоустойчивость глино-каолинового стеклоприпаса к действию расплава фтористых стекол, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., III, 197 (1956).
 171. *О. С. Максимова*, Взаимодействие шамотного огнеупора с фторсодержащей стекломассой, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
 172. *Э. Ж. Фрейдфельд* и *А. А. Анситис*, Физико-химические свойства составов системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
 173. *В. Я. Фрицберг*, *Э. Ж. Фрейдфельд* и *А. А. Анситис*, Диэлектрические свойства керамических материалов системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{TiO}_2$, Изв. АН Латв. ССР, 1957.
 174. *J. Eiduks*, *Pētījumi par baltām smiltīm līdz 1946. g.* Исследование белых песков до 1946 года. Труды инст. геологии и географии АН Латв. ССР, 1, 249 (1947).
 175. *J. Eiduks un A. Jansons*, *Balto podzolo smilšu atradnes Rīgas apkārtnē.* Месторождение белых оподзоленных песков в окрестностях гор. Риги, Труды инст. геологии и географии АН Латв. ССР, 1, 255 (1947).
 176. *J. Eiduks*, *Latvijas PSR balto smilšu uzlabošanas iespējas ar dažādām metodēm.* Возможности обогащения белых песков Латвийской ССР различными методами, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 83, (1952).
 177. *Ю. Я. Эйдук*, Свойства низкообжиговых гипсов, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
 178. *J. Eiduks un E. Birzniece*, *Āpdedzinātā ģipša īpašību maiņa ilgākā uzglabāšanā dažādos apstākļos.* Изменение свойств штукатурного гипса при долгом хранении его в различных условиях, Труды инст. Геол. и Географии АН Латв. ССР, 1, 265 (1947).
 179. *Ю. Я. Эйдук*, *А. Вайвад*, *Б. Гофман* и *Я. Озолиньш*, Исследование некоторых замедлителей на сроки схватывания штукатурного гипса, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 12, 99.
 180. *J. Eiduks un N. Brakšs*, *Par āpdedzināta ģipša saistīšanas palēninātājiem.* О замедлителях схватывания штукатурного гипса, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 161 (1952).
 181. *Ю. Я. Эйдук*, Замедлители сроков схватывания низкообжигового гипса, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
 182. *J. Eiduks*, *A. Vaiņvads un F. Cīrulis*, *Papīra pildvielas no vietējām izejvielām.* Наполнители бумаги из местного сырья, Изв. АН Латв. ССР, 1951, 9, 144.
 183. *J. Eiduks*, *J. Ozoliņš un A. Kaziņš*, *Dolomītkāļķu pielietošana smilškāļķu ķieģeļu izgatavošanai.* Применение доломитовой извести для изготовления силикатного кирпича. Ученые записки ЛГУ, Хим. фак. II, 205, (1952).
 184. *V. Šķilters*, *Limbažu dziedniecības dūņas.* Целебные грязи Лимбажи, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 243, (1952).
 185. *Я. А. Озолинь*, Возможности изготовления силикатного кирпича из доломитовой извести, автореферат диссертации, Рига, 1956.
 186. *J. Ozoliņš un J. Eiduks*, *Magnija oksīda loma silīkatķieģeļu izgatavošanā no dolomītkāļķiem.* Роль окиси магния в производстве силикатного кирпича из доломитовой извести, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV, (1957).
 187. *Э. Ж. Фрейдфельд*, Влияние поверхностно-активных добавок на помол и свойства романцемента. Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 181 (1956).

188. Э. Ж. Фрейдфельд, Получение магнезиального вяжущего из доломита, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
189. Э. Ж. Фрейдфельд, Использование лигнофосгописа для производства вяжущих веществ, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
190. Э. Ж. Фрейдфельд и У. Я. Седмалис, Возможности использования марганцовистых мартемовских шлаков для производства вяжущих веществ, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
191. А. Иевиньш, Ф. Ошис и Э. Матеусс, Условия образования различных модификаций карбоната кальция, Изв. АН Латв. ССР, 1955, 2 (91), 87.
192. Ф. Ошис и А. Иевиньш, Различные модификации карбоната кальция, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 3 (1956).
193. Ф. Ошис, Изучение условий образования различных модификаций карбоната кальция при искусственном его получении, автореферат диссертации, Рига, 1955.
194. Л. Осипов, Исследование термического разложения нитрата натрия в присутствии некоторых окислов, автореферат диссертации, Рига, 1955.
195. Л. Осипов и А. Иевиньш, Исследование в области термического разложения нитрата натрия, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 7, 83.
196. Л. Осипов и А. Иевиньш, Термическое разложение нитрата натрия в присутствии окиси железа, Уч. записки ЛГУ, Хим. фак., III, 23 (1956).
197. N. Brakšs, Aluminiija un tā bināru kausējumu korozija (šķīšana) bāzēs. Коррозия алюминия и его бинарных сплавов в щелочах, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 2 (7), 119.
198. N. Brakšs un N. Jansons, Kurzemes Loses rajona brūnogļu sausās pārtvaices pētījumi. Исследование бурых углей месторождения Лосе (Курземе), Изв. АН Латв. ССР, 1948, 6 (11), 111.
199. N. Brakšs, Dažu Latvijas purvu kūdras puskoksēšanas un koksēšanas mēģinājumi. Опыты полукоксования и коксования торфа некоторых болот Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 1 (6), 137.
200. N. Brakšs un R. Lieldiens, Par Latvijas PSR purvu sapropeli pirmdarvu iznākumiem un sastāvu. К вопросу о выходе и составе первичных дегтей сапропеля болот Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 7 (12), 73.
201. N. Brakšs un R. Lieldiens, Sapropela pirmdarvu pārstrādāšana ar frakcinētas pārtvaices metodi. Переработка первичных дегтей сапропеля методом перегонки, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 5 (34), 23.
202. N. Brakšs, V. Bajārs un S. Biseniece, Sapropela pirogenētiskā sadalīšanās dažādās temperatūrās. Исследование процесса пирогенетического разложения сапропеля в зависимости от температуры. Труды Инст. химии АН Латв. ССР, 1950, 1, 163.
203. N. Brakšs un V. Bajārs, Par Latvijas purvu sapropela puskoksēšanas gāzu un darvas ūdeņu īpašībām. О свойствах полукокса, газов полукоксования и подсмольных вод сапропелей болот Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР, 1950, 2 (31), 97.
204. N. Brakšs un V. Šķēle, Sapropela darvas destilāta attīrīšanas pētījumi. Исследования по очистке дестилатов сапропелевого дегтя. Труды Инст. химии АН Латв. ССР, 1, 138 (1950).
205. В. Карливан, О влиянии сульфита и тиосульфата натрия при щелочной варке целлюлозы, Уч. записки ЛГУ, хим. фак., III, 199 (1956).
206. В. Карливан и П. Одинцов, Изменение лигнина в древесине под действием натронных и сульфатных щелоков, Труды Института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
207. В. Карливан и П. Одинцов, К вопросу о химизме натронной и суль-

- фатной варки целлюлозы. Труды института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
208. В. Карливан и П. Одинцов, К вопросу о водном и кислотном предгидролизе перед сульфатной варкой целлюлозы, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., IV, 1957 (в печати).
 209. В. Сергеева, А. Иевиньш и Э. Янсонс, Рентгенографическое исследование термически обработанных древесной целлюлозы и холоцеллюлозы, Изв. АН Латв. ССР, 1956, 2 (103), 81.
 210. А. Kalniņš, Kokmateriālu antiseptizēšanas jautājums Latvijas PSR. Вопросы антисептирования древесины в Латвийской ССР, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 5 (1952).
 211. А. Калниньш и В. Сергеева, Этерификация еловой канифоли, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 2 (19), 23.
 212. А. Калниньш и В. Сергеева, Продукты конденсации еловой канифоли с маячковым ангидридом, Уч. записки ЛГУ, Хим. фак., II, 59 (1952).
 213. V. Sergejeva un B. Pavāre, Egles kolofonija esterificēšana ar manītu. Этерификация еловой канифоли маннитом, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 12 (29), 93.
 215. А. Kalniņš, V. Sergejeva un P. Vende, Egļu sveķu racionala izmantošana. К вопросу рационального использования еловой смолы, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 3 (20), 85.
 215. В. Сергеева и В. Яунземс, Термическое разложение ксилана в высоком вакууме, Труды института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
 216. В. Сергеева, А. Гроскауфманис и П. Эриньш, К вопросу о составе смолистых продуктов, образующихся при пиролизе ксилана, Труды института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
 217. В. Эбеле, Возможности комплексного использования сосновой хвои для получения концентратов витамина С и каротина, автореферат диссертации, Рига, 1954.
 218. V. Ebele un A. Kalniņš, C vitamīnu, karotīnu un A vitamīnu saturoši koncentrāti no priežu skuju. Концентраты витамина С, каротина и витамина А из сосновой хвои, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 11 (88), 41.
 219. V. Ebele, Priežu skuju kā vitamīnu avots. Сосновая хвоя как витаминное сырье, Изв. АН Латв. ССР, 1955, 5, (94), 53.
 220. V. Ebele un M. Vasmane, Karotīna preparāts pārtikas vitamīnizēšanai no skuju un skuju kompleksās izmantošanas iespējas. Препарат каротина для витаминизации пищевых продуктов и возможности комплексного использования хвои, Изв. АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
 221. V. Ebele un K. Peca, Daži jautājumi sakarā ar skuju medicīniskās karotīna-chlorofila pastas ražošanu. К вопросу о производстве медицинской каротино-хлорофилловой пасты, Бюллетень лесоисследовательской станции Калснава, 1957 (в печати).
 222. В. Эбеле, Возможности использования экстрактивных веществ хвои, Труды института лесохозяйственных проблем АН Латв. ССР, 1957 (в печати).
 223. E. Neimanis, Miecētājvielu saturs augošu kārķļu mizā un iespējas tās mākslīgi paaugstināt. Содержание дубильных веществ и возможности их искусственного увеличения в коре растущих ив, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 10 (15), 93.
 224. В. Калниньш и А. Апинис, Возможности получения кормовых дрожжей на не пищевых растворах в условиях Латвийской ССР, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 1 (6), 71.
 225. П. Одинцов и М. Пугинья, Частичный гидролиз еловой древесины

концентрированной серной кислотой, Изв. АН Латв. ССР, 1948, 8 (13), 87.

226. П. Одинцов и Х. Муравич, Ступенчатый гидролиз еловой холоцеллюлозы концентрированной серной кислотой, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 11, (28), 117.
227. П. Калнин, Новое в области изучения таутомерии ацетоуксусного эфира, Изв. АН Латв. ССР, 1949, 5, (22), 75.
228. П. Ф. Калнин, О конденсации индандиона-1,3 с ацетоном в присутствии щелочных катализаторов и о структуре продукта конденсации, Изв. АН Латв. ССР, 1954, 9 (86), 129.
229. Р. Калниņš, Askorbinskābe kā koksnes sastāvdaļu uzbūves viela. Аскорбиновая кислота как материал для образования составных частей древесины. Изв. АН Латв. ССР, 1948, 7 (12) 69.
230. Р. Калниņš un S. Hillers, Par α -laktonu pastāvēšanas iespēju (Pirmais ziņojums par kāda spilgti krāsaina dimerā ketena strukturu). К вопросу о существовании α -лактонов (1-е сообщение «О структуре одного интенсивно окрашенного димерного кетена»), Изв. АН Латв. ССР, 1947, 2, 171.
231. J. Maizīte, Latvijas PSR ražotā saustveices terpentīnā. Латвийские сухоперегонные скипидары. Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 1, 36 (1949).
232. J. Maizīte, Par alilizotiocionata noteikšanu farmaceutiskos preparatos. Latvijas PSR teritorijā audzēto melno sinepju sastāvs. Об определении аллилового изотиоцианата в фармацевтических препаратах, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 1, 66 (1949).
233. E. Svirlovskis, Par Cicutā viroza — velna rutka ķīmisko sastāvu. К вопросу о химическом составе Cicutā virosa, Учен. записки ЛГУ, Хим. фак., 1, 34 (1949).
234. В. Ваверане, Кристаллические действующие вещества папоротника раскидистого — *Dryopteris dilatata* Asa Gray. Автореферат диссертации, Рига, 1951.

Л. Осипов, А. Иевиньш и А. Вайвадс

ФЕРРИТ НАТРИЯ

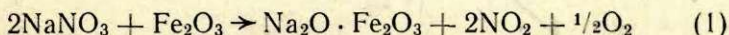
В технике феррит натрия образуется при получении едкого натра по методу Левига.

Ферритный метод производства каустической соды известен с 1892 года (1) и довольно широкое распространение получил в Советском Союзе.

В литературе упоминаются две формы феррита натрия — мета феррит натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (иначе $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ или NaFeO_2) (2, 3, 4) и орто феррит натрия $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ или Na_3FeO_3) (5). Нагревание смеси соды с окисью железа приводит к образованию мета феррита натрия.

Более подробно синтез и свойства феррита натрия изучены в работах: Я. М. Бэмелен, Э. А. Клоббие (6); В. С. Ятлов (7); С. Голдсзтауб (8); С. И. Гремячкин, М. И. Попова (9); В. Е. Ворончихин (10); М. Е. Позин, А. М. Гинстлинг (11).

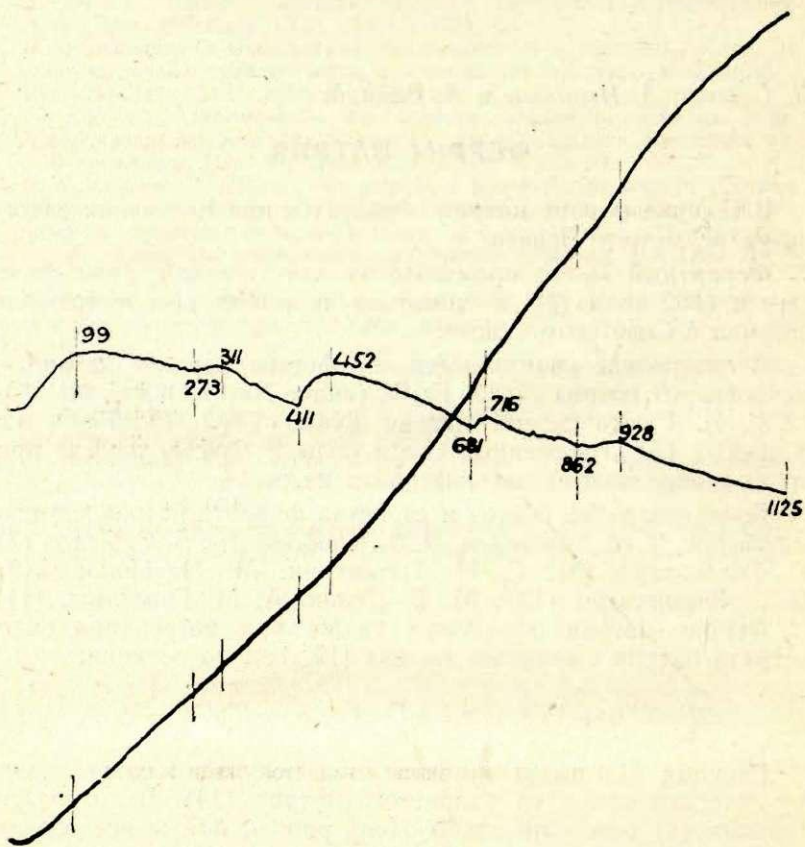
Феррит натрия образуется также при нагревании смеси нитрата натрия с окисью железа (12, 13), по реакции:



Реакция (1) имеет значение при получении едкого натра термическим путем из хлористого натрия (14). В литературе реакция (1) освещена слабо. Цель работы ближе исследовать процесс образования феррита натрия нагреванием смеси нитрата натрия с окисью железа.

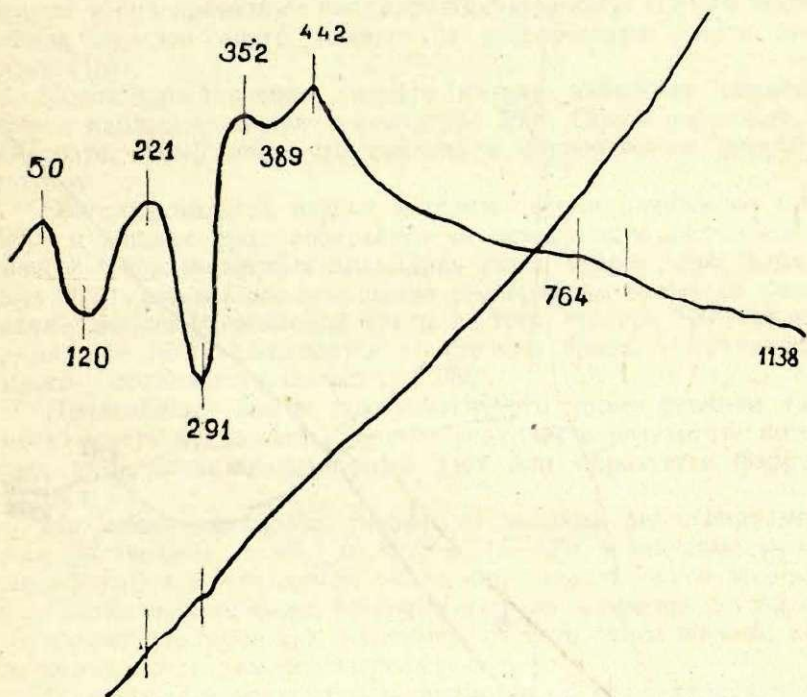
Опытные смеси готовились совместным истиранием нитрата натрия с окисью или гидратом окиси железа в агатовой ступке. После измельчения смесь просеивалась через сито с 10 000 отв/см². Применялись смеси, содержащие на 1 моль нитрата натрия 0,5 1 и 2 моля окиси или гидрата окиси железа.

Для характеристики взятых для опытов окиси и гидратов окиси железа, на рис. 1 показаны их термограммы.



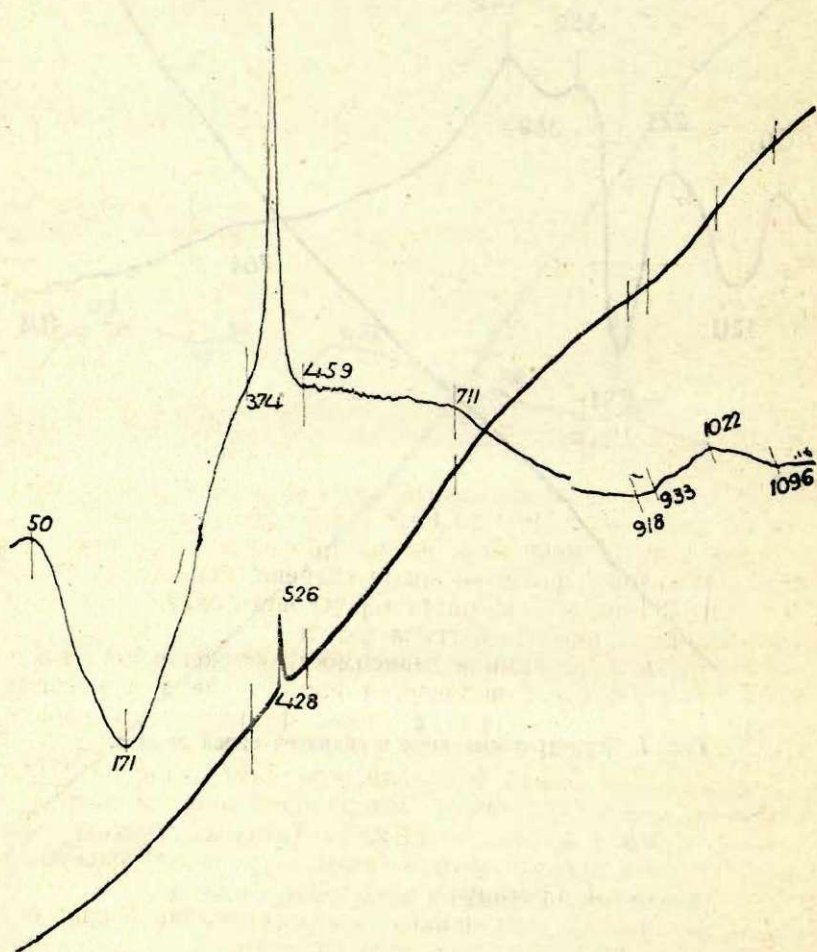
а.

Рис. 1. Термограммы окиси и гидратов окиси железа.



б.

Рис. 1. Термограммы окиси и гидратов окиси железа.



В.

Рис. 1. Термограммы окиси и гидратов окиси железа.

Из рис. 1 видно, что в опытах применялись разные модификации окиси железа — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а); $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (б); аморфный гидрат окиси железа (в).

При нагревании в тигле смеси нитрата натрия с окисью железа (1 : 2) при 370° , наблюдается усадка нагреваемой массы и она принимает цилиндрическую форму. Начало выделения окислов азота зависит от модификации окиси железа (15).

После расплавления нитрата натрия изменение окраски смеси наблюдается при температуре 760° . Смесь переходит в серовато бурый цвет, что связано с образованием феррита натрия.

Возгонка нитрата натрия и окиси натрия начинается при 900° и жидкая фаза собирается на поверхности нагреваемой массы. Образовавшийся цилиндр смеси теряет свою форму при 905° . Дальнейшее повышение температуры вызывает изменение свойств нагреваемой массы до того, что при 920° все содержимое тигля подымается по стенкам вверх. Нагреваемая масса успокаивается только при 980° .

Проделанные опыты показывают, что кроме реакции (1) могут иметь место еще и другие реакции, в результате которых выделяется элементарный азот или образуется феррат натрия.

На выделение азота указывают выходы регенерируемой азотной кислоты, от 46,3 до 89,9% (15—26), в зависимости от модификации применяемой окиси или гидрата окиси железа.

Состав газовой фазы, во время нагрева, меняется и зависит от многих факторов как, например, свойств окиси железа, количества окиси, режима нагрева и т. п.

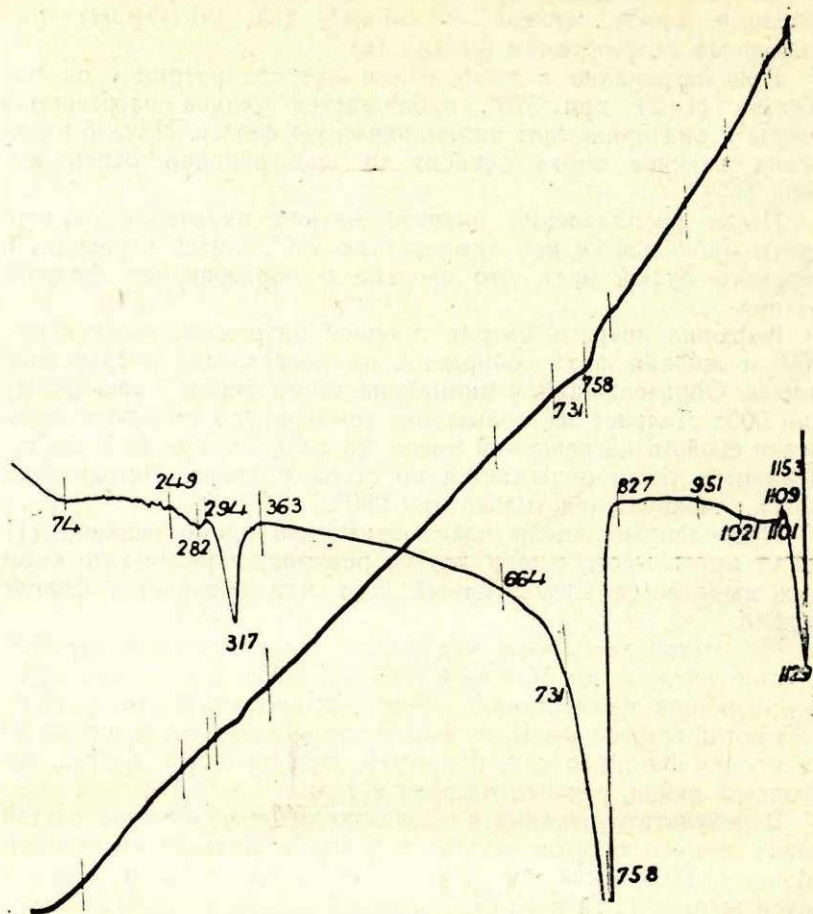
В результате реакции в зависимости от количества взятой окиси железа остаток получается или в виде затвердевшего плава (1 : 0,5), или из двух слоев, ферритного и избытка окиси железа (1 : 1 и 1 : 2).

Проделанные опыты показали, что самый чистый феррит натрия получается из смеси, содержащей нитрата натрия — 35,48% и окись железа — 64,30%. Тигль со смесью помещается в печь при комнатной температуре и нагревается до 900° с выдержкой 15 минут.

Феррит натрия, полученный выше описанным способом, имеет цвет от грязно желтого до серобурого.

Термограммы смесей нитрата натрия с окисью или гидратами окиси железа показаны на рис. 2.

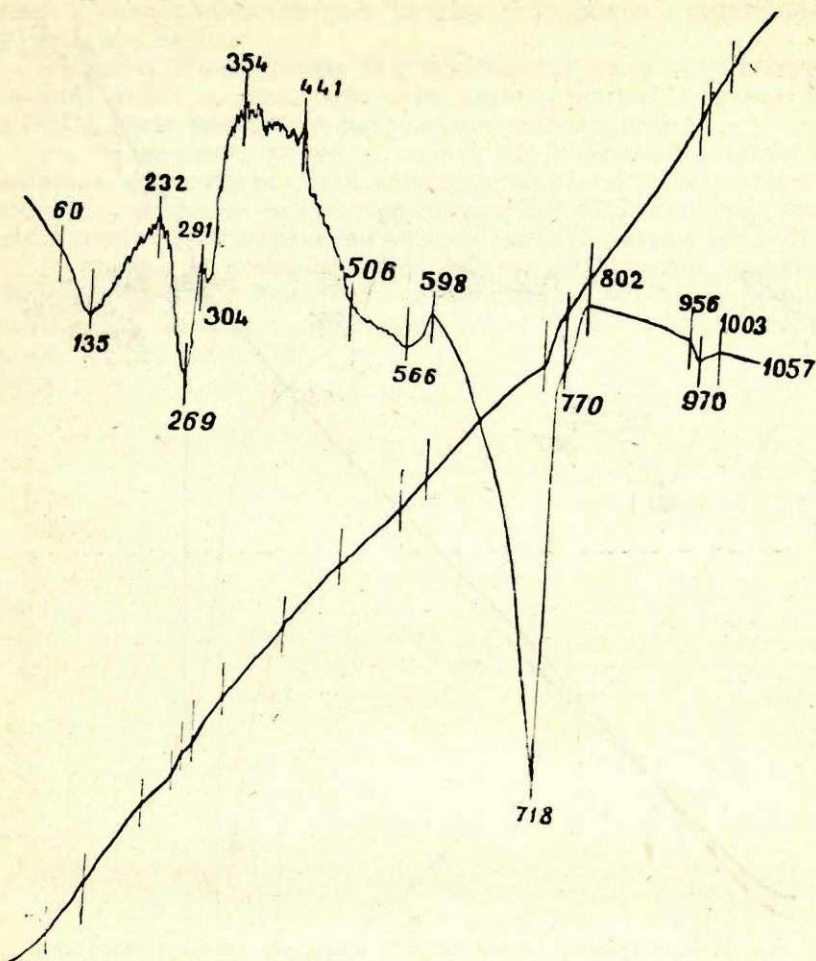
Из термограмм, помещенных на рис. 2 видно, что в особенности начало кривой нагрева зависит от применяемой окиси или гидрата окиси железа.



a.

Рис. 2. Термограммы смесей нитрата натрия с окисью и гидратами окиси железа.

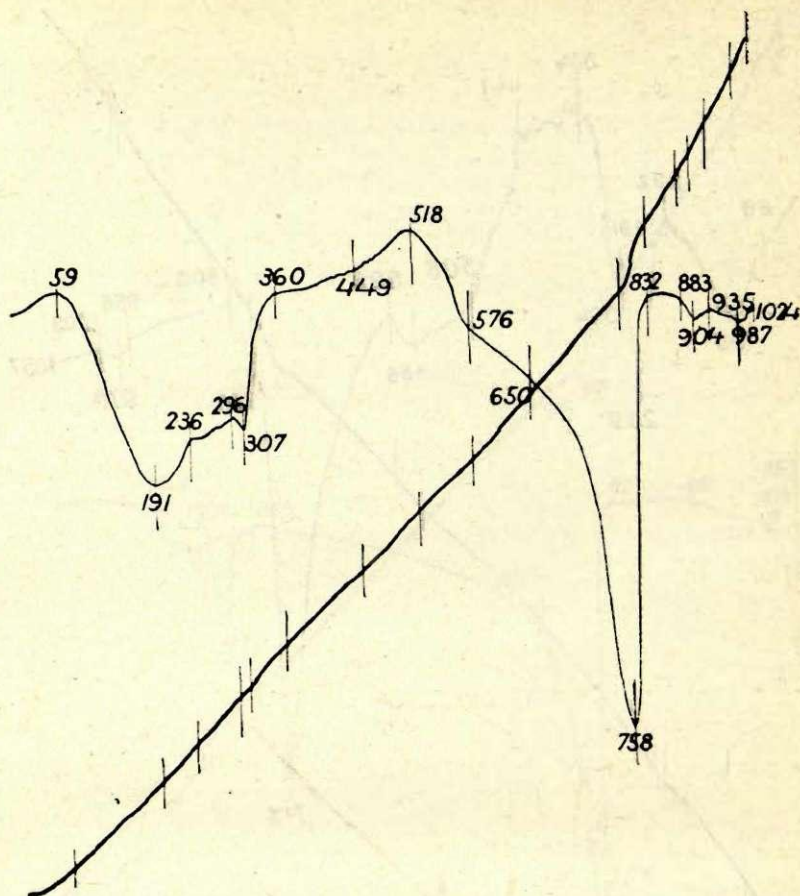
a. $\text{NaNO}_3 + \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$;



б.

Рис. 2. Термограммы смесей нитрата натрия с окисью и гидратами окиси железа.

б. $\text{NaNO}_3 + \gamma - \text{FeO}(\text{OH})$;



в.

Рис. 2. Термограммы смесей нитрата натрия с окисью и гидратами окиси железа.

в. NaNO_3 + аморф. гидрат окиси железа.

Термограмма (а) имеет три эндотермических эффекта при $249 \div 282^\circ$, $294 \div 317$ и $664 \div 758^\circ$, которые связаны с полиморфным превращением, плавлением и разложением нитрата натрия.

Последний процесс начинается еще до 664° , на что указывает наклон дифференциальной записи.

Эндотермические эффекты, на термограмме (б), связаны с дегидратацией $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, переходом в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, плавлени-

нием и разложением нитрата натрия. Экзоэффект с переходом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Эффекты термограммы (в) показывают на дегидратацию гидрата окиси железа, плавление нитрата натрия, переход в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (экзо эффект) и разложение нитрата натрия.

Из термограмм, на рис. 2, видно, что разложение нитрата натрия в присутствии окиси или гидратов окиси железа заканчивается при более низкой температуре 802, 827, 832°, чем это наблюдается при нагревании чистого нитрата натрия (рис. 3).

Максимум эндотермического эффекта разложения нитрата натрия получается при 879°, его же смеси с окисью и гидратами окиси железа такой максимум дают при более низкой температуре: 718 и 758°.

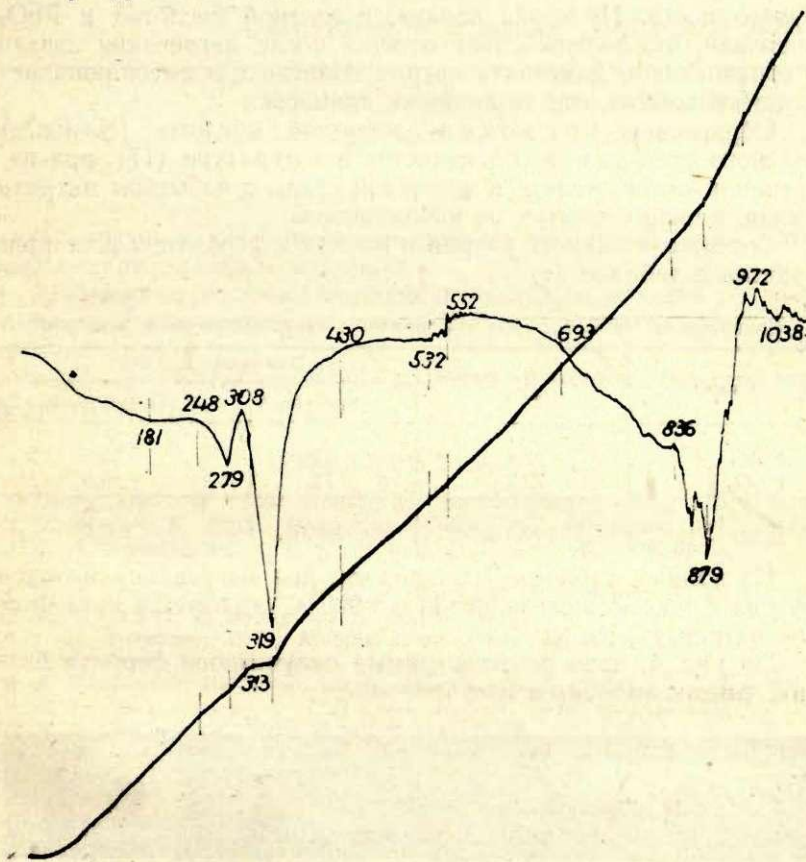


Рис. 3. Термограмма NaNO_3 .

В зависимости от режима нагревания и количества окиси железа в смеси, кроме феррита натрия получается также феррат натрия (Na_2FeO_4). В случае присутствия феррата натрия, при обработке остатка холодной водой выделяется кислород.

Количество феррата натрия зависит от продолжительности нагревания смеси выше 900°C . Образование феррата натрия, при продолжительном нагревании окиси железа с едким натром наблюдали Я. д' Анс и Я. Лэффлер (16).

После нагревания смесей нитрата натрия с окисью железа, в особенности содержащих избыток нитрата натрия (1 : 0,5), остаток окрашен в зеленоватый или темнозеленый цвет. Зеленое соединение растворяется в воде. Зеленый раствор постепенно меняется на фиолетовый цвет и выпадает легкий осадок бурого цвета. Проверка осадка, с азотной кислотой и PbO_2 показали, что зеленый цвет остатка после нагревания связан с образованием манганата натрия. Марганец в смесь попадает с окисью железа, где он является примесью.

Образование перокси железной кислоты (Na_2FeO_5) зеленого цвета, как это отмечается в литературе (17), при нагревании окиси железа в щелочной среде с избытком нитрата калия, в наших опытах не наблюдалось.

Содержание окисей натрия и железа в ферритном слое приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Содержание Na_2O и Fe_2O_3 в ферритном слое, полученном при 900°

Окисел	Результаты анализа в %	Подсчитано в % для	
		$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Na_2O	27,8	27,9	53,5
Fe_2O_3	72,2	72,1	46,5
Всего . . .	100,0	100,0	100,0

Из данных таблицы 1 видно, что при нагревании нитрата натрия с окисью железа (1 : 1) до 900°C образуется мета феррит натрия.

На рис. 4. дана рентгенограмма полученного феррита натрия, снятая железным излучением.



Рис. 4. Рентгенограмма феррита натрия.

Межплоскостные расстояния d (в ангстремах) феррита натрия

Интенсивность	я.	я.	я.	я.	я.	о. я.	с.	с.
θ°	7,461	7,731	11,094	11,855	12,534	12,818	13,510	17,192
d	7,44	7,18	5,04	4,71	4,45	4,36	4,14	3,27
Интенсивность	с.	с.	я.	я.	с.	с.	с.	я.
θ°	17,730	19,624	21,189	23,268	23,805	24,312	25,017	25,762
d	3,12	2,88	2,67	2,45	2,39	2,35	2,29	2,22

ВЫВОДЫ

1. Описан способ получения феррита натрия из смеси нитрата натрия с окисью железа.

2. Термографическим методом исследована реакция образования феррита натрия из окиси (или гидроокиси) железа и нитрата натрия.

3. Даны рентгенограмма и межплоскостные расстояния феррита натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Löwig, DRP Nr. 21593 (1882); EP Nr. Nr. 3464 (1882), 1974 (1887).
2. M. Matsui, K. Kinjo, Journ. Soc. Chem. Ind., Japan, 37, 517 (1934).
3. В. Р. Терашкевич, Р. Е. Шток и Е. Г. Гурова, Ж. хим. пром., 12, 18 (1940).
4. В. Р. Терашкевич и А. И. Вишневецкий, Ж. хим. пром., 10, 36 (1940).
5. W. G. Mixer, Z. anorg. Chem., 83, 97 (1913).
6. J. M. Bommelen, E. A. Klobbie, J. pr. Chem., 46, 492 (1892).
7. В. С. Ятлов, Ж. хим. пром., 14, 1924 (1929).
8. B. Goldsztaub, Bull. Soc. franc. Minéral., 58, 6 (1935).
9. С. И. Гремячкин и М. И. Попова, Ж. хим. пром., 2, 2 (1940).
10. В. Е. Ворончихин, Хим. пром., 4, 114 (1950).
11. М. Е. Позин и А. М. Гинстлинг, Хим. пром., 9, 259 (1950).
12. G. Lunge, S. Lyte, DRP Nr. Nr. 74487, 74534 (1893).
13. G. Lunge, Soda — Industrie III, 268—73 (1909).
14. Л. Осипов и А. Иевиньш, Известия АН Латв. ССР, 1954, 7, 84.
15. Л. Осипов и А. Иевиньш, Уч. записки ЛГУ, хим. фак., III, 23 (1956).
16. J. d'Ans, J. Löffler, Ber., 63, 1453 (1930).
17. Д. К. Горалевич, ЖРХО, 58, 1142 (1926).

А. Д. Кешан, В. В. Хадорченко

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Первое сообщение в литературе о попытке синтезировать бораты меди в водной среде датировано 1830 годом.

С тех пор этому вопросу посвящали свое внимание многие исследователи¹⁻⁷.

Вопрос о существовании боратов меди решается самим фактом появления осадка при взаимодействии в растворе буры и солей меди. Однако анализы этих осадков, с целью установить индивидуальный состав образующихся боратов, никогда не дают совпадающих результатов.

Этот факт и весьма большое разнообразие формул боратов меди, встречающееся в литературе, заставили сделать вывод о том, что авторы с помощью тех методов исследования, которые они применяли, (а именно — методов, основанных на реакциях двойного обмена и вытеснения летучих кислот борной кислотой), не могли получать индивидуальные химические соединения боратов меди, а получали различные их смеси, но принимали эти смеси за индивидуальные химические соединения. Только в этом случае могло возникнуть многочисленное разнообразие формул.

Возможность применения боратов меди в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений, вместо буры и сульфата меди, а также теоретический интерес к ним, вызвали необходимость провести новые исследования по синтезу этих соединений и изучению их свойств.

Положительное решение вопросов, упомянутых выше, могло быть найдено только путем изучения системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, которая никем не исследовалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение тройной системы $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ было проведено по методу нейтрализации, постановкой трех серий опытов, по восемь опытов в каждой серии.

Процесс нейтрализации в водной среде гидрата окиси меди борной кислотой является процессом гетерогенным. Скорость реакции такого процесса зависит от величины поверхности твердого компонента.

Известно, что гидрат окиси меди соединение весьма неустойчивое. После осаждения при комнатной температуре он начинает немедленно уплотняться и обезвоживаться даже в воде. Этот процесс протекает относительно с большой скоростью (относительно времени его приготовления). Чтобы избежать искажений результатов опытов из-за его неустойчивости, нами применялся свежесажженный гидрат окиси меди в виде полужидкой пасты. Затрата времени на все аналитические операции его приготовления была сокращена до минимума (не более 20 минут от начала осаждения до реакции с борной кислотой).

При использовании свежесажженного гидрата окиси меди никогда не наблюдалось появления продуктов его распада в присутствии борной кислоты в растворе. Отдельный опыт ставился следующим образом: гидрат окиси меди, осажденный щелочью из навески 50 г сульфата меди, освобождался на фильтре от адсорбированного им сульфатного иона промыванием холодной водой с добавкой глицерина (1 : 500) и переносился затем с фильтра в колбу смыванием. Туда же в колбу вносились перекристаллизованная борная кислота в количестве, которое указано в таблице 1 для данного опыта.

Вес гидрата окиси меди — 18,7 г и вес воды — 522 г сохранялись неизменными во всех опытах трех серий.

В зависимости от количества борной кислоты, как величины переменной, молярные соотношения компонентов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и H_3BO_3 изменялись от 3 : 1 до 1 : 5 (таблица 1).

Таблица 1

Вес H_3BO_3 в граммах и молярные соотношения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и H_3BO_3 для данного опыта

Номера опытов	1	2	3	4	5	6	7	8
Вес H_3BO_3 в граммах	4,0	6,0	7,9	11,9	23,7	36,6	47,4	59,3
Молярные со- отношения $\text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$	3 : 1	2 : 1	1 $\frac{1}{2}$: 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5

Температура в течение всего срока опыта удерживалась в интервале 16—22°.

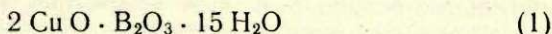
Метод исследования заключался в том, что нерастворимый, тонкодисперсный гидрат окиси меди выдерживался длительные сроки в растворах борной кислоты различной концентрации. Начальная концентрация борной кислоты в жидкой фазе опытов 1—5 была ненасыщенной, от 0,12 до 0,73 молей/л (насыщенная при 20° — 0,81 молей/л), в опытах 6,7 и 8 в течение всего срока опыта она сохранялась насыщенной, за счет избытка борной кислоты. Первая серия опытов была взята на химический анализ через 45 суток.

Результаты анализов первой серии опытов показали, что через 45 суток состояние равновесия в системе еще не устанавливается.

Интересно все же отметить, что в жидких фазах опытов 1, 2, 3, 4 не было обнаружено борной кислоты.

В первой серии опытов результат опыта 4 оказался весьма важным для понимания кинетики процесса синтеза боратов меди, поэтому он здесь приводится как исключение.

В опыте 4 при молярном соотношении $\text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$ равном 1 : 1 через 45 суток синтезируется борат меди, состав которого точно отвечает формуле:



Данные анализа: найдено %: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 31,93; B_2O_3 14,31; H_2O 54,16; Сумма 100,4.

Вторая серия опытов анализировалась через 115 суток, третья через 130 суток. Анализы фильтратов этих двух серий опытов показали, что жидкие фазы опытов 1, 2, 3, 4 также не содержали борной кислоты в растворе. Фильтраты 5, 6, 7, 8 ее содержали. Следовательно, половина донных фаз находилась к концу сроков опытов в чистой воде, вторая половина в растворах борной кислоты.

Тонкодисперсные осадки являются, как правило, хорошими адсорбентами. Адсорбированная из раствора дисперсными боратами меди борная кислота была бы тогда причиной искажения результатов анализов.

Кроме того, бораты меди по своей природе, как соли слабого основания и слабой кислоты, должны при промывании гидролизироваться. Эти свойства, синтезируемых соединений вызвали необходимость изучить их сорбционную способность и гидролитическую устойчивость и особенно тех боратов меди, которые находились до конца сроков опытов в растворах борной кислоты.

Исследование этих вопросов было проведено по методу десорбции на осадках 4 и 8. Осадок 8 был на фильтре промыт от пропитывающей части маточного раствора, осадок 4 не промывался. Оба осадка затем были разделены на две части. Половины осадков, перенесенные обратно в колбы, были залиты дистиллированной водой в количестве 300 мл. Содержимое в колбах перемешивалось. Через каждые двое суток отбирались пробы по 200 мл жидкости, взамен которой в колбы доливалось столько же воды. Пробы упаривались и анализировались на борную кислоту. Было сделано по пять анализов. Ни в одной пробе борной кислоты обнаружено не было. Вторые половины осадков подобной отмывке водой не подвергались. Результаты анализов двух частей осадков, на определение их химического состава, оказались точно совпадающими.

Следовательно тонкодисперсные бораты меди борной кислоты не адсорбируют и не гидролизуются.

Опыт при кипячении показал, что бораты меди не гидролизуются и в этих условиях.

На основании полученных данных твердые фазы обеих серий опытов были подготовлены для химического анализа следующим образом.

Осадки опытов 1, 2, 3, 4 на фильтрах водой не промывались, остальные осадки 5, 6, 7, 8 отмывались только от пропитывающей части маточного раствора.

Сушились все осадки 6 часов при $t = 105^\circ$. Результаты анализов твердых фаз этих серий опытов в процентах показаны в таблице 2, их химические формулы в таблице 3.

Таблица 2

Результаты анализов в процентах твердых фаз второй и третьей серий опытов

Номера опытов	Сроки опытов							
	115 суток				130 суток			
	Состав твердой фазы в %				Состав твердой фазы в %			
	CuO	B ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма	CuO	B ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма
1	71,00	10,90	17,87	99,77	71,21	10,54	18,00	99,75
2	66,40	15,00	18,63	100,03	65,85	14,90	18,75	99,50
3	62,60	19,00	18,74	100,34	62,60	18,90	19,00	100,60
4	56,30	24,90	19,14	100,34	56,31	24,67	19,91	100,89
5	49,20	29,20	22,30	100,70	49,40	29,00	22,20	100,50
6	29,70	13,80	57,20	100,70	29,75	13,50	57,25	100,50
7	29,80	13,40	57,30	100,50	29,68	13,64	57,40	100,72
8	29,80	13,30	57,30	100,40	30,07	13,25	57,60	100,92

Эмпирические формулы боратов меди второй и третьей серий опытов

№ опыта	Состав донных фаз
1	$6\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
2	$4\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3	$3\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4	$2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
5	$3\text{CuO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
6	$2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
7	$2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
8	$2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$

Некоторые факты, обратившие на себя внимание в процессе анализа и микроскопического изучения осадков показали, что осадки 1, 2, 3 неоднородны. Признаки неоднородности проявились в том, что у прокаленных осадков 1, 2, 3 закономерно усиливалась интенсивность зеленой окраски, которая наиболее яркой была у осадка 4, выпадал нерастворимый порошок черного цвета, в виде CuO при растворении осадков в аммиаке (особенно при растворении осадка 1), и появлялась на тигле красная медь при прокаливании черных порошков с углем.

Изучение фазового состава осадков 1, 2, 3, 4 было проведено по методу вымывания. В начале слабым раствором аммиака из непрокаленных навесок вымывалась избыточная гидроокись меди, которая растворяется в аммиаке несравненно лучше, чем борат меди. Затем более концентрированным раствором аммиака вымывался из прокаленных навесок борат меди, который растворяется в аммиаке лучше, чем CuO .

Результаты исследования фазового состава осадков 1, 2, 3 и осадка 4 даны в таблице 4.

Таблица 4

Процентное содержание гидроокиси меди и бората меди в донных фазах опытов 1, 2, 3, 4 и их фазовый состав

№ опыта	%,%		Фазовый состав
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Бората меди	
1	60,8	41,0	$4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2	42,3	57,0	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
3	26,3	72,5	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	—	100,0	$2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

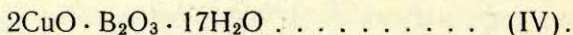
Таким образом через 115 и 130 суток в исследуемой системе синтезируется всего три различных по составу бората меди: трехводный дикупродиборат



шестиводный трикупротетраборат



и семнадцативодный дикупродиборат



ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Удельный вес бората меди (I) 3,07. При высушивании при температуре 50° в препарате остается 15H₂O, при температуре 105° только 5H₂O. Препарат в дисперсном состоянии на фильтре, после отделения от жидкости, имеет зеленый цвет. После высушивания цвет сохраняется неизменным, но агрегатное состояние меняется — препарат как бы сплавляется и становится стекловидным. При прокаливании при температуре около 900° препарат сохраняет стеклообразное состояние, но цвет его меняется на коричневый. От усыхания от растрескивается на кусочки.

Борат меди (II) порошкообразное вещество, светло-голубого цвета, похожее на карбонат меди. При прокаливании структура его сохраняется, но цвет меняется на яркозеленый. Удельный вес равен 3,4. Температура плавления 1220°.

Бораты меди (III) и (IV) в процессе высушивания из дисперсных препаратов превращаются в стекловидные препараты темно-голубого цвета, хрупкие и полупрозрачные. Удельные веса их соответственно равны 2,51 и 3,21. Температуры плавления 1100° и 950°. При прокаливании борат меди (III) сохраняет стеклообразную структуру, но цвет его меняется на коричневый. Борат меди (IV) при прокаливании превращается в пористый плавень синего (ультрамаринового) цвета.

Все четыре бората меди в воде не растворяются и не гидролизуются даже при кипячении. В аммиаке растворяются. Всеми кислотами, в том числе и органическими, разлагаются с выделением свободной борной кислоты. В органических растворителях не растворяются.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

В исследуемой гетерогенной системе состояние истинного равновесия устанавливается весьма медленно. В зависимости от начальной концентрации борной кислоты в растворе, или через несколько месяцев, или через несколько лет. Такое за-

медленное течение процесса синтеза боратов меди обусловливается в данной системе двумя причинами: гетерогенностью реакции и возникновением устойчивых метастабильных равновесий.

Метастабильным равновесиям отвечают метастабильные соединения боратов меди. Эти соединения по свойствам и химическому составу могут быть признаны химическими индивидуумами.

Из описанных выше четырех боратов меди три бората меди (I), (III) и (IV) оказались метастабильными соединениями.

Явление метастабильности было обнаружено при сопоставлении результатов анализов опыта 4 из первой серии и опыта 4 из второй и третьей серий опытов.

В опыте 4 первой серии опытов через 45 суток синтезируется борат меди (I), который в процессе высушивания сплавляется и становится стекловидным. В опыте 4 второй и третьей серии опытов через 115 и 130 суток синтезируется борат меди (II), который и после высушивания остается порошкообразным веществом светло-голубого цвета.

Опыт 4 был повторен специально для изучения сроков превращений, возникающей в нем фазы метастабильного равновесия.

С помощью микроскопа появление в осадке этой фазы, после внесения в колбу борной кислоты, наблюдается уже к концу первых суток. Появление зерен зеленого цвета метастабильной фазы на фоне голубого цвета гидрата окиси меди позволяет легко отмечать начало этого превращения. Через трое суток процесс превращения заканчивается, вся донная фаза становится одноцветной, зеленой, химический состав ее через 45 суток точно отвечает формуле бората меди (I).

Спустя еще 25 суток отчетливо отмечается появление новой фазы в виде вкраплений светло-голубого цвета. Формирование этой фазы заканчивается в течение 10 суток. В отличие от зеленой, предшествующей фазы, имеющей гелеобразную структуру, светло-голубая фаза, которой заканчивается процесс синтеза, имеет порошкообразную структуру. При взбалтывании она хорошо отделяется от жидкости и быстро оседает. Химический состав этой фазы точно отвечает формуле бората меди (II).

Анализы жидкой фазы четвертого опыта через пятидневные промежутки времени показали, что борная кислота исчезает из раствора полностью в течение 30 суток.

Следовательно синтез зеленоцветного бората меди (I) при молярном соотношении $\text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{H}_3\text{BO}_3 = 1 : 1$ сопровож-

дается полным извлечением борной кислоты из раствора и исчезновением гидроокиси меди в осадке.

Колба параллельного опыта была герметизирована и донная фаза (борат меди (II)) сохранялась в маточной жидкости, т. е. в чистой воде, в течение 30 месяцев. По истечении этого срока в донной фазе не было обнаружено никаких изменений ни в структуре, ни в окраске, ни в химическом составе. Результаты анализов после тридцатимесячного срока оказались точно совпадающими с теми, которые были получены ранее. Таким образом было выяснено, что борат меди (II) является продуктом истинного равновесия, а борат меди (I) промежуточным продуктом метастабильного равновесия.

Превращение метастабильного соединения бората меди (I) с $15\text{H}_2\text{O}$ в продукт истинного равновесия борат меди (II) протекает следовательно в чистой воде как внутренний процесс твердой фазы и сопровождается дегидратацией его до $3\text{H}_2\text{O}$ и изменением структуры.

Борат меди (III) (опыт № 5) и борат меди (IV), который синтезировался в жидкой фазе, где концентрация борной кислоты в растворе поддерживалась насыщенной (опыты №№ 6, 7 и 8), оказались также продуктами метастабильных равновесий.

Борат меди (III) устойчив в маточном растворе. После одного года выдерживания его в маточном растворе не было отмечено никаких признаков изменений. Тогда исследование на выявление его метастабильности было проведено следующим образом. Он был отфильтрован, промыт на фильтре и высушен. Навеска 20 г стеклообразной массы этого препарата была помещена в колбу и залита дистиллированной водой в количестве 200 г. Колба была герметизирована и сохранялась при комнатной температуре 30 месяцев. Содержимое в ней перемешивалось.

После такого срока выдерживания исследуемого препарата в чистой воде, в донной фазе появилась примесь светло-голубого цвета. В жидкой фазе была обнаружена борная кислота в количестве $0,08\%$. Новая твердая светло-голубая фаза, которой образовалось незначительное количество, по внешним признакам под микроскопом напоминала борат меди (II). Анализ ее дал результат близкий к составу этого же бората меди (II); формула:

$1,9 \text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3,44 \text{H}_2\text{O}$. Найдено %: CuO 53, 51;

V_2O_3 24, 67; H_2O 24, 92; Сумма — 99,90%.

После прокаливания этот препарат сохранил порошкообразную структуру и приобрел ярко-зеленый цвет, точно та-

кой же, какой появлялся всегда при прокаливании порошкообразного, светло-голубого бората меди (II).

Этот опыт и другие признаки, например то, что борат меди (III) при высушивании приобретает стекловидное состояние, дают основание сделать вывод, что борат меди (III) есть соединение метастабильного равновесия и при достижении истинного равновесия в системе, также как и другие стекловидные бораты меди перерождается в борат меди (II). Но к состоянию истинного равновесия эта система, когда молярное соотношение $\text{Cu}(\text{OH})_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$ берется равным как 1 : 2, приходит, при комнатной температуре, вероятно, не ранее, чем через 4—5 лет.

Борат меди (IV), образующийся в растворе борной кислоты насыщенной концентрации (опыты 6, 7, 8) менее устойчив в своей метастабильной фазе. Ровно через годичный срок выдерживания его в маточном растворе он полностью перерождается в борат меди (II). Начало появления фазы истинного равновесия отмечено было с помощью микроскопа через 220 суток.

Анализы и прокаливание осадка полностью подтвердили это наблюдение.

Таким образом борат меди (IV) с $17\text{H}_2\text{O}$ также дегидратируется в маточном растворе и превращается в борат меди (II) с $3\text{H}_2\text{O}$. Процесс превращения сопровождается изменением структуры осадка, цвета и уменьшением объема.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс синтеза боратов меди в гетерогенной системе $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ по методу нейтрализации при комнатной температуре.

2. В системе в зависимости от концентрации борной кислоты в растворе синтезируется три метастабильных бората меди состава: $2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CuO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. В жидкой фазе они образуются в дисперсном состоянии, при высушивании превращаются в стекловидные вещества.

3. В маточных растворах все метастабильные бораты меди перерождаются через различные промежутки времени (от 4-х месяцев до 4—5 лет) в борат меди состава: $2\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который обладает, вероятно, микрокристаллической структурой, т. к. после высушивания остается порошкообразным.

Образование трехводного дикупродибората заканчивается к моменту, когда в системе устанавливается состояние истинного равновесия.

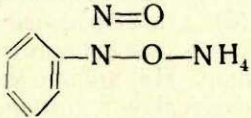
ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Rose*, *Rogg. Ann.*, **19**, 148 (1830); **87**, 587 (1852); **88**, 182 (1853).
2. *A. Laurent*, *Compt. Rend. Trav. Chim.*, **6**, 33 (1850).
3. *E. Pasternak*, *Liebig's Ann.*, **151**, 227, (1869).
4. *W. Guertler*, *Zeitschr. anorg. Chem.*, **38**, 458, (1904); **40**, 232, (1904).
5. *A. Ditte*, *Zeitschr. anorg. Chem.*, (5), **40**, 248, (1883); *Compt. Rend.*, **96**, 1663 (1883).
6. *A. Rosenheim* and *F. Leyser*, *Zeit. anorg. Chem.*, **119**, 1, 32, (1921).
7. *В. Ф. Бойко*, «Химия боратов», Изд. Ак. наук Латв. ССР., 105, (1953).

А. Вейс и Я. Линаберг

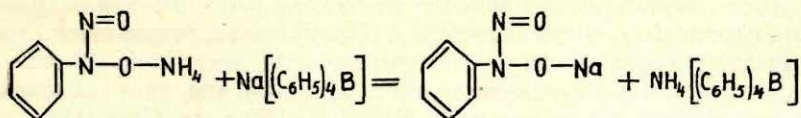
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КУПФЕРОНА ТЕТРАФЕНИЛБОРАТОМ НАТРИЯ

О возможностях использования аммониевой соли нитрозо-

фенилгидроксиламина (купферона)  в ко-

личественном анализе есть указания начиная с 1909 года, когда было констатировано его свойство — давать в кислых растворах с ионами различных металлов (особенно тяжелых) осадки нерастворимых купферонатов.

Купферон использовался также в волюметрии (1, 2, 3), главным образом в амперометрическом титровании, например, для определения Cu, Fe, Ti, Zr, а также в качестве реагента для высокочастотного титрования при определении Cu, Sr и Al (4). Необходимо отметить, что таким образом получались приближенные результаты, чтобы определить, в каких эквивалентных соотношениях образуются купферонаты. Более широкому внедрению купферона в волюметрию мешал тот факт, что не было достаточно хорошего и быстрого метода для определения его титра, а также большая неустойчивость реагента к кислороду воздуха. Последний из этих фактов устранен, используя исследования Гермута (5) о том, что окислению раствора купферона препятствуют небольшие добавки ацетфениптидина (фенацетина). Для определения титра (а следовательно, одновременно для количественного определения купферона) мы использовали реакцию количественного осаждения иона аммония тетрафенилборатом натрия:



При взаимодействии тетрафенилборнатрия и купферона в эквивалентном отношении образуется белый, нерастворимый в воде осадок тетрафенилбората аммония. При высокочастотном кондуктометрическом титровании получаются кривые титрования с резко выраженной эквивалентной точкой, по которым можно вычислить концентрацию купферона в растворе.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

В работе использована улучшенная О. Реснайс установка Блека (6) для высокочастотного титрования, в котором измеряется сила высокочастотного тока, проходящего через ячейку титрования. На шкале миллиамперметра отмечалось изменение относительной активной проводимости как функции электропроводности электролита. Используемая частота 40 мгц.

Был приготовлен $\approx 0,3$ м раствор купферона, профильтрованный для освобождения от нерастворимых примесей. Для стабилизации раствора к 200 мл раствора купферона было добавлено 0,1 г ацетфениптидина. Приготовленный таким образом раствор не меняет титр в течение нескольких недель. Тетрафенилборат натрия синтезирован по упрощенному Иевиньш и Гудринице методу (7). Использован 0,2 м раствор.

Чтобы освободиться от нерастворимых в воде примесей, к 20 мл раствора было добавлено ≈ 2 г гидрата окиси алюминия (модификация — бемит). Раствор перемешивался примерно 1 час, затем фильтровался. Титр фильтрата определен с помощью 0,1N раствора KCl. Приготовленный раствор может сохраняться в закрытом сосуде в течение нескольких месяцев без заметного изменения титра.

Для титрования брались 1—2 мл определяемого раствора купферона, которые разбавлялись в сосудике для титрования дистиллированной водой до 30 мл (предельный объем сосудика).

Титрование проводилось из микробюретки с точностью $\pm 0,005$ мл. После прибавления реагента и примерно полуминутного ожидания отмечалось относительное изменение проводимости (по шкале прибора). Полученные результаты отображены графически: на ординате нанесено относительное изменение силы высокочастотного тока, на абсциссе — количество добавленного раствора $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ в мл (Рис. 1).

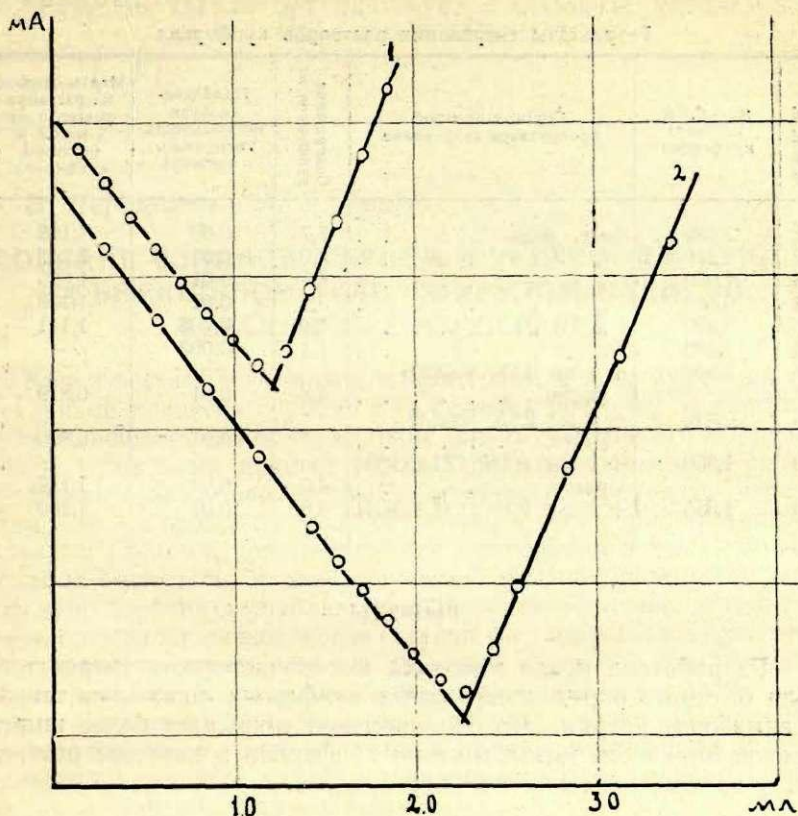


Рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы растворы различной концентрации купферона; при этом констатируется, что на кривых титрования, полученных при титровании 0,01—0,02 N растворов купферона, имеются отчетливо выраженные эквивалентные точки.

В случае меньших концентраций купферона ($< 0,01$ N) при данной частоте тока и концентрации раствора $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{V}]$ не удается точно воспроизвести эквивалентные точки. Изменение pH, а именно, добавление 1 и 2 мл 0,1 N раствора Na_2CO_3 , приводит к заниженным результатам; добавки 0,1N CH_3COOH ведут к несколько повышенным результатам.

Результаты показаны в таблице 1.

Результаты титрования растворов купферона

№ п. п.	мл ~ 0,3 м раствора купферона	Среда, в которой проводилось титрование	Содержание купферона мг	Приблизительная нормальность титруемого раствора	Израсходовано мл раствора реагента на 1 мл 0,3 м раствора купферона
1	2,032	Дест. вода	7,7	0,02	1,103
2	1,300	" "	4,9	0,01	1,107
3	1,090	" "	4,1	0,01	1,096
4	0,810	" "	3,1	0,01	1,108
5	0,490	" "	1,9	0,005	1,171
6	0,280	" "	1,1	0,003	—
7	1,000	+ 1 мл 0,1N Na ₂ CO ₃ раств.	3,8	0,01	0,879
8	0,990	+ 2 мл 0,1N Na ₂ CO ₃ раств.	3,7	0,01	0,820
9	1,050	+ 1 мл 0,1N CH ₃ COOH раств.	4,0	0,01	1,159
10	1,055	+ 2 мл 0,1N CH ₃ COOH	4,0	0,01	1,160

ВЫВОДЫ

Разработана новая методика высокочастотного титрования для быстрого определения титра купферона используя тетрафенилборат натрия. Это одновременно открывает более широкие возможности использования купферона в качестве реагента в волюметрических методах анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Kolthoff, A. Liberti, *Analyst* 74, 635, (1949).
2. P. Elving, E. Olson, *Anal. Chem.* 27, 1917, (1955).
3. Ю. И. Усатенко и Г. Е. Беклешова, *Зав. лаб.* XXI, 779, (1955).
4. R. Hara, *C. A.* 46, 2437 (1952).
5. F. G. Germuth, *Chemist-Analyst*, 17, Nr. 3 (1928).
6. G. Blake, *Australian J. Sci.* 10, 80, (1947), 11, 59, (1948).
7. A. Ieviš un E. Gudriniece, *Latv. PSR. ZA Vēstis*, 1954, 8 (85).

М. Н. Нургалиева и Л. К. Лепинь

СОРБЦИЯ СОЛЯНОЙ, СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ НА БЕЗЗОЛЬНОМ УГЛЕ, ПОКРЫТОМ ПЛЕНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА

Как известно^{1,2,3,4}, важным критерием в деле суждения о механизме процесса сорбции как газообразных, так и растворенных веществ является наличие или отсутствие его обратимости. Обратимый процесс сорбции должен состоять из ряда последовательных равновесных состояний и проходить через одни и те же промежуточные состояния в обоих направлениях. Другими словами, кривые сорбции и десорбции в этом случае должны совпадать, и для получения той или иной точки на изотерме сорбции-десорбции совершенно безразлично, исходить ли например из низкой концентрации растворенного вещества, постепенно увеличивая ее, или получать эту точку при разбавлении раствора более высокой концентрации чистым растворителем. Числовой результат в обоих случаях должен получиться один и тот же. К типу обратимых процессов относится молекулярная адсорбция мало диссоциированных растворенных веществ за счет сил Ван-дер-Вальса.

Что же касается других явлений, имеющих место на поверхности сорбента (хемосорбция и поверхностные химические реакции), то они могут быть и необратимыми. При хемосорбции, идущей с образованием объемных соединений, процесс делается во всех стадиях необратимым, благодаря необратимому изменению как сорбента, так и сорбируемого вещества (благодаря образованию новых химических соединений). Поверхностные химические реакции, которым обязана сорбция, например, сильных электролитов, на беззольном угле, по своему характеру занимают промежуточное положение между объемными химическими реакциями (хемосорбцией) и молекулярной адсорбцией.

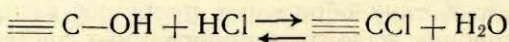
В результате поверхностных реакций образуются новые поверхностные соединения, и в растворе благодаря этому могут появиться новые вещества. То и другое может повлечь за собой необратимость разбираемых процессов.

Следовательно, при попытках отличить молекулярную адсорбцию от ионной, обратимость процесса должна явиться одним из важных критериев этого различия.

Систематические исследования в этом направлении были начаты Л. К. Лепинь ⁴ и продолжают вестись в нашей лаборатории.

Примененный Л. К. Лепинь и сотрудников метод работы с одной навеской сорбента ⁵, впервые дал возможность начать изучение процессов десорбции всевозможных растворенных веществ и сравнение их с процессами сорбции в тех же условиях.

В частности, этим методом была исследована ⁴ обратимость сорбции на активированном сахарном угле растворенных веществ: сильных минеральных кислот — соляной и серной, и слабых жирных кислот — муравьиной и уксусной: кроме изотерм адсорбции были измерены также изотермы десорбции. Таким путем было обнаружено, что в случае уксусной кислоты, адсорбцию которой можно рассматривать, главным образом как молекулярную, изотермы адсорбции и десорбции практически совпадали. Напротив, когда растворенное вещество при адсорбции частично входит в поверхностную реакцию, как в случае муравьиной кислоты, кривые адсорбции и десорбции слегка расходились и, наконец, когда адсорбция, как в случае сильно диссоциированных кислот (серной и соляной), совершается, главным образом, за счет поверхностной реакции обмена:



наблюдалось резкое расхождение в ходе обеих кривых. Но при этом, однако, образующаяся гистерезисная петля была полностью воспроизводимой: ветвь первичной адсорбции совпадала с ветвью вторичной адсорбции, а ветвь первичной десорбции — с ветвью вторичной десорбции.

В связи с этим представляло интерес исследование обратимости процесса сорбции кислот на поверхности угля, покрытом пленкой металлического серебра, некоторые свойства которого были нами исследованы в предыдущих работах ⁶. В этом сообщении мы приводим результаты ряда опытов по сорбции и десорбции уксусной, серной и соляной кислот на активированном сахарном угле, покрытом пленкой металлического серебра, причем, восстановление серебра углем проводилось из раствора фторида серебра, что приводит к более чистой поверхности металла (не содержащей окиси) ⁷.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент — посеребренный уголь — готовился также как было описано в предыдущих сообщениях⁶. Содержание серебра до отмывания молекулярно адсорбированного фторида серебра на серебре было равно 2,72 мэкв на грамм угля и после отмывания его от ионов серебра, металлического серебра осталось 1,3 мэкв/г.

Первая цифра была найдена титрованием фторида серебра бромидом калия (индикатор родамин Б) до и после посеребрения, а вторая цифра — путем растворения серебра концентрированной азотной кислотой и последующим определением концентрации нитрата серебра. На этом сорбенте сначала была исследована кинетика сорбции каждой кислоты при навеске сорбента 0,2 г и 20 мл раствора, концентрация которого в случае всех исследованных кислот была 0,1 N.

Величина сорбции учитывалась по изменению концентрации H^+ ионов, определяемой титрованием 0,05 N раствором едкого натра (индикатор фенолфталеин), а в случае соляной кислоты также по изменению концентрации ионов хлора.

Сначала была исследована кинетика сорбции.

В приводимых ниже таблицах (1, 2, 3), C_0 означает начальную концентрацию растворов, C — концентрацию растворов ко времени t , a — величину сорбции.

Таблица 1

Кинетика сорбции уксусной кислоты

Время t в часах	C_0 $\frac{\text{мэкв}}{\text{л}}$	C $\frac{\text{мэкв}}{\text{л}}$	a $\frac{\text{мэкв}}{\text{г}}$	$\frac{\Delta a}{\Delta t}$ $\frac{\text{мэкв/г}}{\text{1 час}}$
1,0	100,2	85,5	0,735	0,735
1,3	100,2	84,5	0,785	0,166
2,0	100,2	82,9	0,865	0,13
5,0	100,2	82,9	0,865	0,0
17,0	100,2	82,0	0,91	0,004

Таблица 2

Кинетика сорбции соляной кислоты

Время t в часах	C_0 $\frac{\text{мэкв}}{\text{л}}$	C $\frac{\text{мэкв}}{\text{л}}$	a $\frac{\text{мэкв}}{\text{г}}$	$\frac{\Delta a}{\Delta t}$ $\frac{\text{мэкв/г}}{\text{1 час}}$
1,0	109,0	104,3	0,47	0,47
2,0	109,0	103,65	0,535	0,07
3,0	109,0	103,65	0,545	0,01
5,0	109,0	103,85	0,615	0,03
18,5	109,0	102,25	0,675	0,004

Кинетика сорбции серной кислоты

Время t в часах	C_0 $\frac{\text{мэвб}}{\text{л}}$	C $\frac{\text{мэвб}}{\text{л}}$	a $\frac{\text{мэвб}}{\text{г}}$	$\frac{\Delta a}{\Delta t}$ $\frac{\text{мэвб/г}}{30 \text{ мин.}}$
0,5	101,4	101,0	0,05	0,05
1,0	101,4	100,7	0,09	0,04
2,0	101,4	100,7	0,09	0,0
4,0	101,4	100,7	0,09	0,0
5,0	101,4	100,7	0,09	0,0
6,0	101,4	100,7	0,09	0,0

Как видно из приводимых таблиц равновесие как в случае уксусной так и соляной кислот не устанавливается, спустя 17—18 часов все еще наблюдается, хотя и незначительные изменения концентраций раствора. Из раствора же серной кислоты сорбция прекращается уже через час.

Так как скорость сорбции в случае первых двух кислот после 3—5 часов становится незначительной, в дальнейшем были по методу работы с одной навеской сняты кривые сорбции-десорбции. С каждой кислотой было произведено две последовательных серии опытов: 1) сорбции — с растворами все возрастающих концентраций, а затем 2) десорбции — с растворами убывающих концентраций. Навеска сорбента равнялась 0,5 г, объем раствора 30 мл.

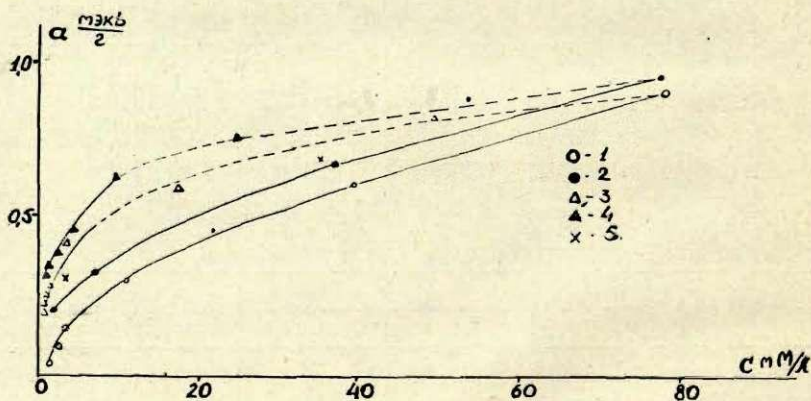


Рис. 1. Изотермы сорбции — десорбции CH_3COOH : 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

Результаты опытов с уксусной кислотой представлены рис. 1. Как видно из приведенных данных, кривые адсорбции не совпадают с кривыми десорбции, в то же время кривые вторичной адсорбции и десорбции лежат выше соответствующих кривых первого цикла сорбции-десорбции.

Эти факты, как и результаты кинетических опытов, говорят о том, что сорбция уксусной кислоты на посеребренном угле не является вполне обратимой (т. е. молекулярной) и наблюдаемое расхождение кривых по видимому вызвано протеканием на поверхности сорбента химической реакции.

То обстоятельство, что гистерезисная петля оказывается невоспроизводимой, иными словами, количество сорбированного вещества при повторной сорбции отличается от первоначальной величины сорбции, говорит также о том, что химические процессы, идущие между уксусной кислотой и поверхностью посеребренного угля, не исчерпываются только поверхностными реакциями, для которых характерно возвращение поверхности сорбента в исходное состояние, но происходит более глубокое изменение поверхности сорбента, т. е. имеет место хемосорбционный процесс. И действительно в растворе уксусной кислоты, бывшей в употреблении, были обнаружены ионы серебра, однако концентрация их не была достаточной, чтобы провести количественные испытания.

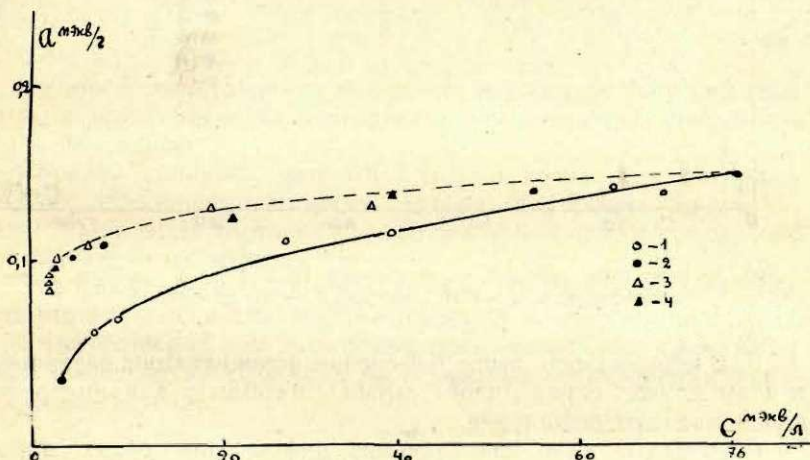


Рис. 2. Изотермы сорбции — десорбции H_2SO_4 : 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

На рис. 2 даны изотермы сорбции и десорбции серной кислоты, где также наблюдается резкое расхождение в ходе изо-

терм сорбции и десорбции в первом цикле, что связано, очевидно, с наличием определенного химического взаимодействия между серной кислотой и сорбентом.

Анализ раствора серной кислоты, после проведения обоих циклов сорбции-десорбции, показал наличие в нем ионов серебра; судя по интенсивности опалесценции их было меньше, чем в случае уксусной кислоты.

Тот факт, что гистерезисная петля не воспроизводится во II цикле, а последний характеризуется кривыми вполне налагающимися друг на друга, свидетельствует об обратимости второго цикла сорбции. Весьма вероятно, что этот вторичный цикл сорбции связан с адсорбционным взаимодействием образовавшейся в I цикле соли серебра (AgSO_4) с оставшейся на поверхности угля пленкой серебра.

Результаты исследования сорбции и десорбции соляной кислоты представлены кривыми рис. 3.

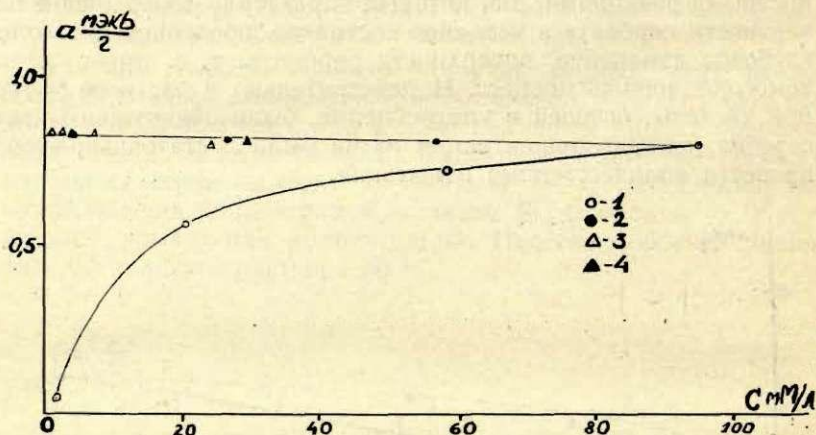


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции HCl : 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

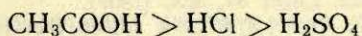
Как указывалось, выше изменение концентрации растворов в этом случае определялось двумя способами: ацидиметрически и методом осаждения.

Результаты дали совпадающие цифры для обоих ионов (H^+ и Cl^-). Рис. 3 показывает, что сорбция соляной кислоты на посеребренном угле является процессом полностью необратимым.

Можно полагать, что в результате взаимодействия соляной кислоты с адсорбентом образуется нерастворимый хлорид се-

ребра. Чтобы убедиться в этом, использованный в обоих циклах сорбции-десорбции посеребренный уголь кипятился с водой и промывался многократно горячей водой до исчезновения в промывных водах ионов хлора. Далее взбалтыванием этого угля с концентрированным раствором аммиака, и последующим добавлением азотной кислоты в растворе был обнаружен хлорид серебра.

При сравнении исследованных кислот по величине их адсорбции на посеребренном угле, они располагаются в следующий ряд:



Этот-же ряд получается также и при сорбции этих же кислот на чистом активированном угле⁴, хотя абсолютные значения сорбции резко различаются. Если взять значения максимальных областей сорбции для каждой кислоты (C_0 около 100 мэкв/л), получаем для двух сорбентов следующие сравнительные данные:

Активированный уголь		Активированный уголь, покрытый пленкой металлического серебра	
CH ₃ COOH	2,0 мэкв/г угля	0,9 мэкв/г угля	
HCl	0,23 "	0,68 "	
H ₂ SO ₄	0,17 "	0,09 "	

Из этого сопоставления видно, что адсорбция уксусной кислоты, с нанесением на поверхность угля серебра, снижается более чем вдвое.

Сорбция соляной-, напротив, сильно возрастает, очевидно за счет образования хлорида серебра, а сорбция серной — падает. При этом характер самого сорбционного процесса, как мы видели, резко изменяется.

Эти факты дают основание считать, что покрытый серебром активированный уголь действительно, в основном, проявляет свойства серебра; чем подтверждается вывод уже сделанный нами в предыдущих работах на основании исследования сорбции солей серебра.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы сорбционные свойства активированного угля, покрытого пленкой металлического серебра.

2. Установлено, что уксусная и серная кислоты на посеребренном угле адсорбируются частью обратимо, частью необ-

ратимо с образованием соли серебра, которая затем частично адсорбируется на сохранившейся пленке серебра.

3. Соляная кислота сорбируется полностью необратимо. На поверхности сорбента образуется нерастворимый хлорид серебра.

В работе принимал участие студент Миодле, В. К.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Freundlich*, Z. Physik. Chem. 57, 388, (1907).
2. *A. Lottermoser* и *R. Rothe*, Z. Physik. Chem. 62, 259, (1908).
3. *G. Lindau* и *R. Rhodins*, Z. Physik. Chem. (R) 172, 321, (1935).
4. *Л. К. Лепинь* и *Г. В. Страхова*, Ж. ф. х. 8. 400, (1936).
5. *L. Lepin* и *G. Strachova*, Z. Physik. Chem., A 173, 129, (1935), A 176, 303, (1936).
6. *Л. К. Лепинь*, *М. Н. Нургалиева* и *Г. В. Страхова*, Ж. ф. х. 30, 286, (1956).
7. *М. Н. Нургалиева* и *Л. К. Лепинь*, Latv. Valsts Univers., Zin. Raksti IX s. Ķīm. fak. III 69 (1956).
8. *М. Н. Нургалиева* и *Л. К. Лепинь*, См. наст. выпуск стр. 259.

М. Н. Нургалиева и Л. К. Лепинь

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С СОЛЯМИ СЕРЕБРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АНИОНА СОЛИ. II.

Исследование взаимодействия солей серебра с активированным углем было начато нами¹ с изучения поверхностных реакций между ионами солей серебра и поверхностными атомами углерода. Для этого был применен метод измерения кинетики сорбции и метод снятия кривых сорбции — десорбции солей серебра на угле и угле, покрытом пленкой металлического серебра.

Результаты измерения сорбции фторида серебра беззольным углем показали, что сорбированное количество соли распадается на две части: большую, сорбированную необратимо и меньшую, сорбированную обратимо. Необратимо сорбированная часть представляет собой восстановленное углем серебро, а сорбированная обратимо — молекулярно адсорбированное фтористое серебро на поверхности выделившегося металлического серебра.

Адсорбция как фторида, так и сульфата серебра на металлическом серебре, образованном в результате восстановления углем в присутствии иона фтора (раствор AgF) подчиняется, как было показано, уравнению мономолекулярной адсорбции. Адсорбция же солей AgF , Ag_2SO_4 , AgNO_3 , AgClO_4 ² на серебре, восстановленном углем в присутствии нитрат-ионов (раствор AgNO_3) не подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции. Причем сравнение сорбированных количеств солей показывает, что в последнем случае поверхность сорбента в разбавленных растворах менее активна по отношению к ионам серебра, по сравнению с поверхностью серебра, образованного путем восстановления углем в присутствии более индифферентного иона фтора. В присутствии нитрат-ионов часть серебра, возможно, переходит в Ag_2O , и образовавшаяся окисная пленка тормозит процесс сорбции ионов серебра на серебре.

В связи с этим представляло интерес более детальное исследование взаимодействия растворов солей серебра с кислородсодержащими анионами — нитрата, сульфата, а также перхлората серебра, — с чистым (непосеребренным) активированным углем и сравнение результатов с данными, полученными нами ранее для системы фторид серебра — активированный уголь.

Растворы сульфата и перхлората серебра готовились из азотнокислого серебра, который предварительно переводился в карбонат; полученный осадок тщательно отмывался от нитрат-иона и затем растворялся соответственно в серной и в хлорной кислотах. Во избежание избытка прибавляемых кислот брался избыток карбоната серебра, который затем отфильтровывался. Из этих исходных растворов готовились далее разбавленные растворы сульфата и перхлората серебра различных концентраций.

Беззольный уголь готовился, как и в предыдущих работах, из перекристаллизованной сахарозы и активировался в токе CO_2 при 1000°C . Для снятия изотерм сорбции — десорбции был применен метод работы с одной навеской³.

Величина сорбции или десорбции учитывалась по изменению концентрации ионов серебра, определяемой по методу Фольгарда. Опыты проводились при комнатной температуре, колебавшейся в пределах $20\text{--}22^\circ$, и при красном свете.

Раствор с определенной навеской угля перемешивался в течение трех часов, а затем оставлялся на сутки. По истечении этого времени раствор опять перемешивался, затем полностью отстаивался, и тогда уже осторожно отбирался определенный объем жидкости для анализа. Далее, к раствору прибавлялся такой же объем более концентрированного раствора того же электролита, при снятии кривых сорбции, или такой же объем воды, при снятии кривых десорбции. Так как пипетки были калиброваны на вливание и выливание, объем раствора, таким образом, оставался неизменным, а концентрация его менялась. Навеска угля равнялась 1 г, объем раствора — 50 мл. Концентрация растворов при адсорбции повышалась от 0,005 N до 0,05 N, десорбция продолжалась до тех пор, пока концентрация раствора не падала на столько, что аналитическое определение делалось уже невозможным.

Результаты опытов представлены кривыми 1, 2, и 3. Как видно из представленных данных, изотермы первичной сорбции во всех трех случаях: нитрата (рис. 1), сульфата (рис. 2) и перхлората серебра (рис. 3), расходятся с изотермой первичной десорбции и не воспроизводятся в цикле вторичной сорбции — десорбции, т. е. большая часть поглощенного серебра

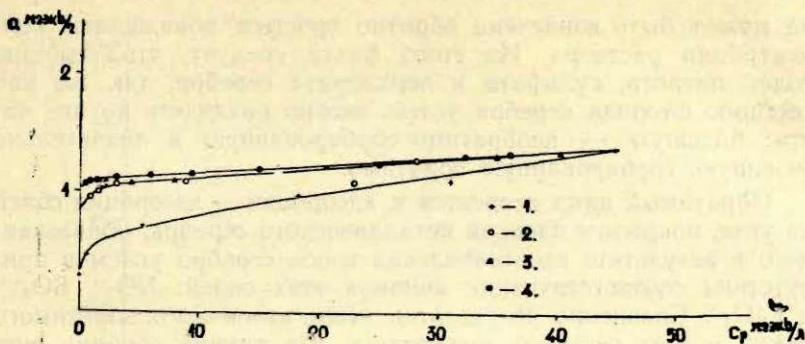


Рис. 1. Изотермы сорбции — десорбции AgNO_3 на угле: 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

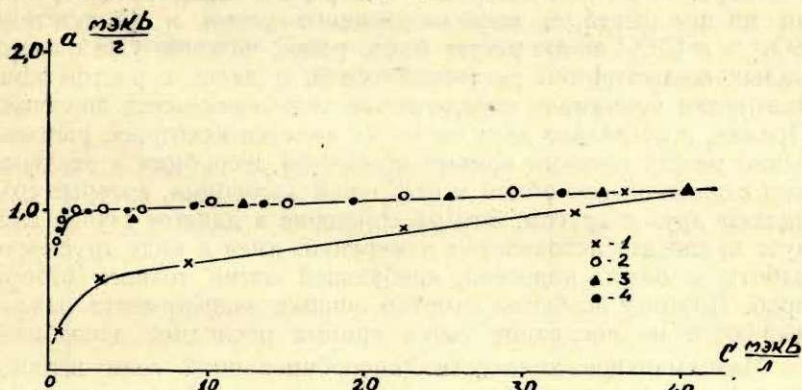


Рис. 2. Изотермы сорбции — десорбции Ag_2SO_4 на угле: 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

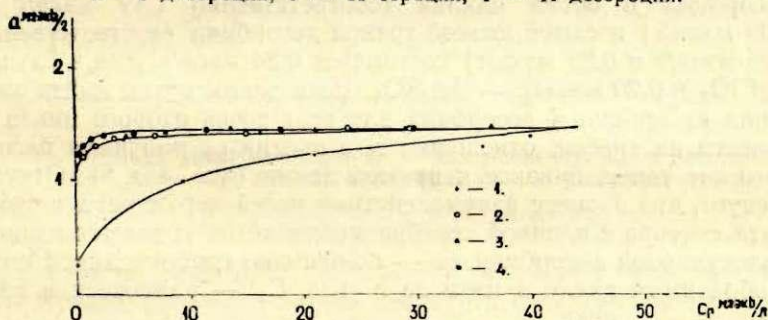


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции AgClO_4 на угле: 1 — I сорбция, 2 — I десорбция, 3 — II сорбция, 4 — II десорбция.

не может быть извлечена обратно простым понижением концентрации раствора. Из этого факта следует, что сорбцию солей нитрата, сульфата и перхлората серебра, так же как сорбцию фторида серебра углем, можно разделить на две части: большую — необратимо сорбированную и значительно меньшую, сорбированную обратимо.

Обратимый цикл относится к адсорбции — десорбции солей на угле, покрытом пленкой металлического серебра, образованного в результате восстановления ионов серебра углем в присутствии соответствующих анионов этих солей: NO_3^- , SO_4^{--} и ClO_4^- . Сравнение результатов этого вторичного обратимого цикла в этих системах показывает, что кривая сорбции нитрата серебра является более пологой, и количество адсорбированной соли непрерывно растет с повышением концентрации раствора. Тогда как адсорбция сульфата и перхлората серебра на пленке серебра, восстановленного углем в присутствии SO_4^{--} - и ClO_4^- -ионов растет более резко, начиная уже с очень малых концентраций растворов солей, и далее с ростом концентрации принимает определенное неизменяющееся значение. Правда, в последних двух системах имеется некоторое расхождение между точками кривых вторичной десорбции и значениями первичной десорбции и вторичной адсорбции, которые совпадают друг с другом. Это расхождение в данном случае следует приписать неточностям измерений, имея в виду трудность работы с одной навеской, требующей очень точного отбора проб. Поэтому особенно заметно ошибки эксперимента накладываются на последние точки кривых последней десорбции.

Максимальное количество адсорбированной соли перхлората и сульфата серебра во втором цикле сорбции, вычисленное путем взятия разницы между величиной максимальной адсорбции в обоих циклах (соответственно 1,49 мэкв/г и 1,09 мэкв/г) и самой низкой точкой десорбции (соответственно 1,25 мэкв/г и 0,89 мэкв/г) составляет 0,24 мэкв/г угля в случае AgClO_4 и 0,20 мэкв/г — Ag_2SO_4 . Если таким путем найти значения адсорбции и десорбции для всех точек второго цикла и нанести на график отношения c_p/a против c_p , получаем расположение точек, близкое к прямой линии (рис. 4 и 5). Откуда следует, что процесс взаимодействия солей перхлората и сульфата серебра с пленкой серебра подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции (a — количество сорбированной соли в обратимом цикле в мэкв на г угля, C_p — равновесная концентрация в $\frac{\text{мэкв}}{\text{л}}$).

В виду того, что адсорбция соли AgNO_3 в первом и во вто-

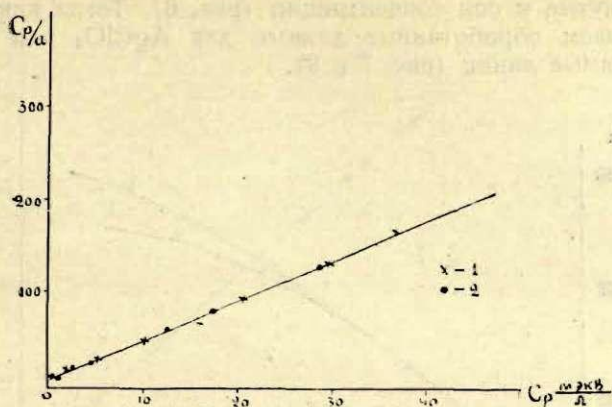


Рис. 4. Изотермы сорбции — десорбции AgClO_4 в координатах $C_p/a - C_p$: 1 — II сорбция, 2 — II десорбция.

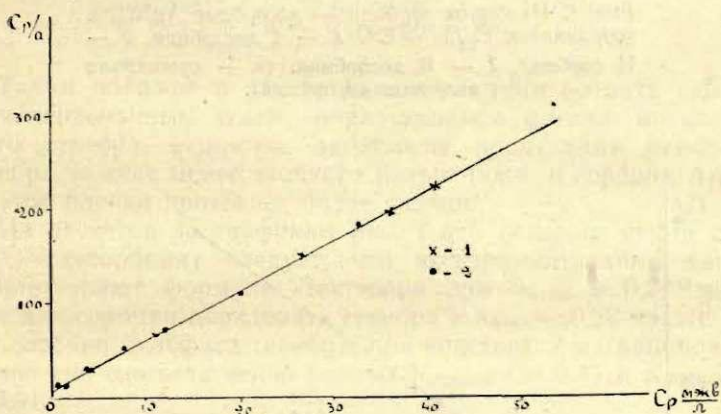


Рис. 5. Изотермы сорбции — десорбции Ag_2SO_4 в координатах $C_p/a - C_p$: 1 — II адсорбция, 2 — II десорбция.

ром циклах не принимает постоянного значения с повышением концентрации раствора, нельзя рассчитать отдельно адсорбированное количество соли, относящееся только ко второму циклу сорбции. Нанесение отношения C_p/a (a — суммарное количество сорбированной соли в обоих циклах) против C_p дает кри-

вые вогнутые к оси концентрации (рис. 6). Тогда как, таким же образом обработанные данные для AgClO_4 или Ag_2SO_4 дают прямые линии (рис. 7 и 8).

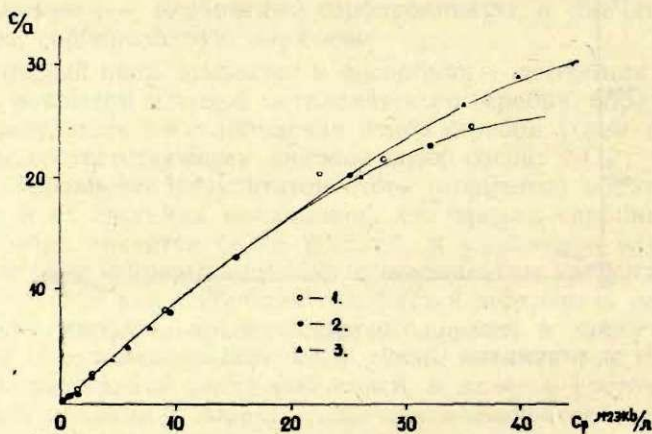


Рис. 6. Изотермы сорбции — десорбции AgNO_3 в координатах $C_p/a - C^d$: 1 — I десорбция, 2 — II сорбция, 3 — II десорбция. (a — суммарная величина адсорбции).

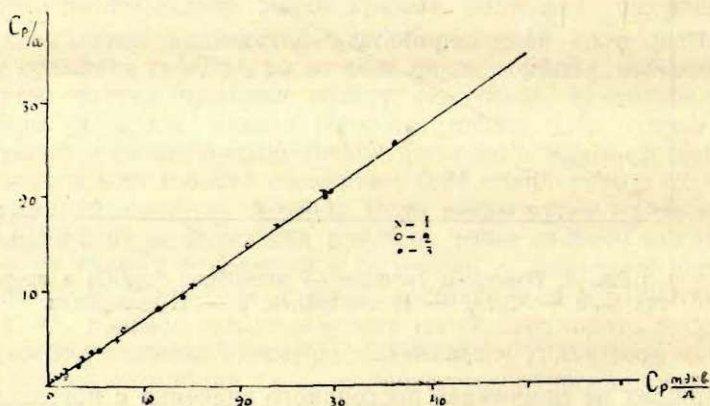


Рис. 7. Изотермы сорбции — десорбции AgClO_4 в координатах $C_p/a - C_p$ (a — суммарная величина десорбции): 1 — I десорбция, 2 — II сорбция, 3 — II десорбция.

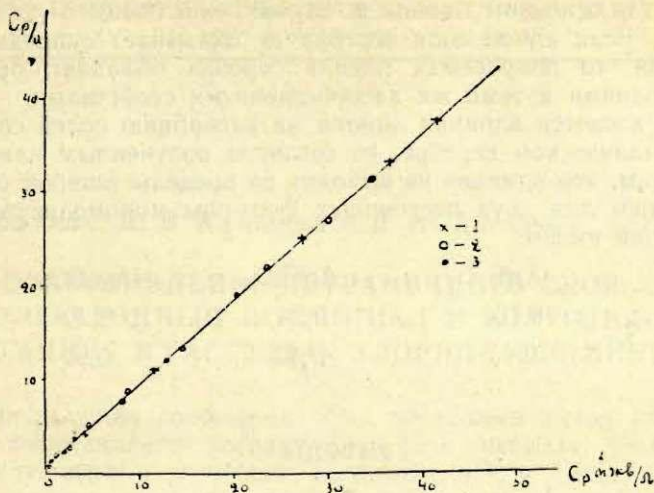


Рис. 8. Изотермы сорбции — десорбции Ag_2SO_4 в координатах $C_p/a - C_p$ (a — суммарная величина адсорбции): 1 — I десорбция, 2 — II сорбция, 3 — II десорбция.

Таким образом в случае взаимодействия нитрата серебра с активированным углем, образующаяся пленка металлического серебра, вероятно, загрязнена продуктами окисления серебра за счет менее стойкого нитрат-иона, и сорбция AgNO_3 на этой пленке протекает более сложно.

Из расчетов по графикам рис. 4 и 5 (второго цикла сорбции — десорбции) следует, что экспериментальные данные удовлетворяют формуле Лангмюра при $a_{\text{макс}} = 0,24$ мэкв/г угля для сорбции перхлората серебра и $a_{\text{макс}} = 0,20$ мэкв/г угля для сорбции сульфата серебра, при константах адсорбционного равновесия соответственно равных $K_{\text{AgClO}_4} = 0,42$ и $K_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 0,51$.

Как известно из наших данных, опубликованных ранее¹, сорбция фторида серебра на предварительно посеребренном угле с помощью раствора AgF также подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции, причем расчетные данные по графикам для первичного и вторичного цикла сорбции удовлетворяют формуле Лангмюра при $a_{\text{макс}} = 0,19$ и константе адсорбционного равновесия $K = 0,45$.

Полученные в этой работе данные показывают, что влияние аниона на природу поверхности серебряной пленки, образованной путем восстановления ионов серебра углем, сказыва-

вается, в основном, лишь в случае окисляющего действия аниона. Если анион соли серебра не оказывает окисляющего действия, то получаемая пленка серебра обладает, повидимому, одними и теми же адсорбционными свойствами.

Что касается влияния аниона на адсорбцию солей серебра на металлическом серебре, то согласно полученным нами результатам, это влияние не выходит за пределы ошибок опыта. В среднем для двух постоянных формулы мономолекулярной адсорбции имеем:

	AgF	AgClO ₄	Ag ₂ SO ₄
$a_{\text{макс}}$	0,19	0,24	0,20
K	0,45	0,42	0,51

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изотермы сорбции и десорбции нитрата, перхлората и сульфата серебра на активированном угле.

2. Показано, что сорбированное количество солей серебра распадается на большую, необратимо сорбированную часть, которая представляет собой восстановленное углем серебро, и меньшую, обратимо адсорбированную часть нитрата, перхлората и сульфата серебра на поверхности выделившегося металлического серебра.

3. Сорбция перхлората и сульфата серебра на этой пленке металла подчиняется уравнению мономолекулярной адсорбции.

4. В случае нитрата серебра выделившаяся пленка металлического серебра, повидимому загрязнена продуктами окисления серебра (Ag₂O, AgOH). Сорбция AgNO₃ на этой пленке протекает более сложно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Ленин, М. Н. Нургалиева и Г. В. Страхова, Ж. Ф. Х. 30, 286, (1956).
2. М. Н. Нургалиева и Л. К. Ленин. Latvijas Valsts Univers., Zin. Raksti IX s. Ķīm. fak. III 69 (1956).
3. L. Lepin u. G. Strachova, Zs. Phys. Chem. A 176, 303, (1936).

Ю. Р. Балодис, З. В. Клявиньш и Л. К. Лиепинь

СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ, ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

В предыдущих сообщениях был предложен метод определения сопротивления пограничного слоя металла, свободно корродирующего в растворах электролитов¹ и были приведены экспериментальные данные по измерению этой величины, а также скорости коррозии и электродного потенциала для алюминия в растворах сульфата алюминия.² В настоящей работе упомянутые величины измерялись для алюминия в растворах хлорида алюминия.

I. МЕТОДИКА

Опыты проводились с алюминием в растворах $AlCl_3$ различных концентраций (5N—0,001N) при 20° С при свободном доступе воздуха, на образцах с незащищенной ватерлинией, с поверхностью 3 см², погруженных в 20 мл неподвижного электролита при постоянной ватерлинии. Измерения проводились после 1—10-дневного пребывания образцов в растворах. Для каждого количества дней брался отдельный образец, потому что после измерений эксперимент с тем же образцом не мог продолжаться. Одновременно с сопротивлением пограничного слоя и на тех же образцах измерялись электродный потенциал и скорость коррозии. Электрические измерения проводились при помощи специально приспособленного катодного осциллоскопа.

Растворы приготавливались на дважды дистиллированной воде из препарата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, чда, ГОСТ 3759-47.

Электроды приготавливались из алюминиевой ленты, полученной от завода «ВЭФ» вместе со следующими данными анализа: Fe — 0,13%, Cu — 0,10%, Si — 0,29%, Al остальное —

99,48%. Вырезывание и предварительная обработка электродов, а также методика измерения скорости коррозии описаны в сообщении.² Методика измерения омического сопротивления пограничного слоя описана в сообщении.¹

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Коррозия Al в растворах AlCl₃

Кривые изменения веса образца $\Delta S \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$, в зависимости от времени, для растворов AlCl₃ показаны на рис. 1. Обращают на себя внимание следующие факты.

1) Кривые образуют два основных семейства (0,002—0,01N и 0,02—2N), резко отличающихся между собой по наклону. Характерным для семейства кривых 0,02—2N является почти одинаковая потеря веса в течение первого дня.

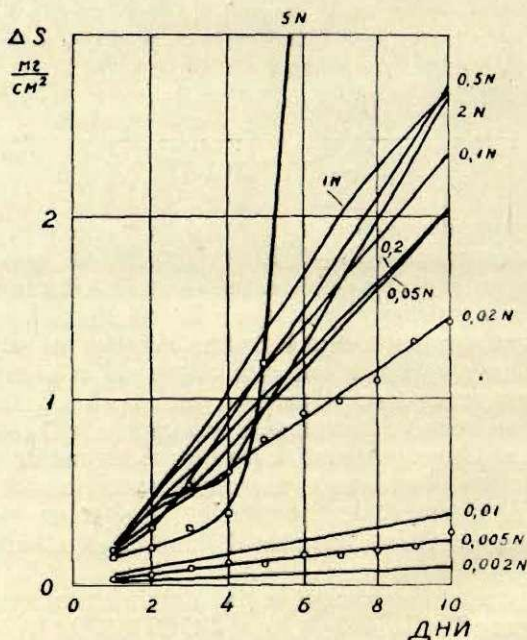


Рис. 1. Изменение веса ΔS образцов алюминия в растворах AlCl₃.

2) Кривая для 5N раствора не принадлежит к упомянутым семействам кривых. Она характеризуется малой скоростью коррозии в первые дни и последующим резким ее подъемом. Подъем скорости коррозии сопровождается бурным выделением водорода и полным растворением образца в течение нескольких дней. Изменение веса образца в 5N раствора на шестой день равно $6,13 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2}$ и оно не укладывается в рамки рисунка 1, поэтому на рисунке отложена точка, соответствующая 5,5 дням и полученная при помощи интерполяции. Изменение веса образца с пятого на шестой день равно $5 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{день}}$ а на седьмой день образец уже растворяется полностью, поэтому скорость коррозии на шестой день принята $5 \frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{день}}$ (см. таблицу № 1 и рис. 4).

3) В растворах с концентрацией $< 0,002N$ изменение веса образца граничит с пределами точности взвешивания, и применяемый в настоящей работе гравиметрический метод откачивается.

При коррозии замечаются следующие качественные особенности. В растворах с концентрациями 5—0,1N наблюдается выделение водорода, уменьшающееся с уменьшением концентрации. В остальных растворах выделение водорода не наблюдается. В растворах с концентрациями 5—0,05N поверхность образца корродирует равномерно, и при более высоких концентрациях выявляется кристаллическая структура; в 5N растворе электрод даже рассыпается в мелкокристаллический порошок. В растворах с концентрациями $< 0,05N$ образцы корродируют неравномерно, пятнами, которые под соответствующим углом освещения имеют коричневый или коричнево-синий оттенок. В некоторых растворах (0,001N на седьмой день) образуются пятна, интерферирующие яркими цветами. Чем ближе к ватерлинии, тем больше пятен. В большинстве случаев около ватерлинии образуется матовое кольцо. В самых разбавленных растворах следы коррозии почти незаметны. Ни в одном растворе нет осадков нерастворимых продуктов коррозии.

2. Потенциал Al в растворах $AlCl_3$

На рис. 2 показаны выравненные кривые потенциала алюминия e_{Al} в различных растворах $AlCl_3$ в зависимости от времени. Обращает на себя внимание наличие двух семейств кри-

вых. К нижнему семейству, с более отрицательным уровнем потенциала, принадлежат кривые для 5—0,02N растворов. Кривая для 5N раствора образует своеобразный крючок, не выходящий, однако, за пределы семейства. К верхнему семейству, с более положительным уровнем потенциала, принадле-

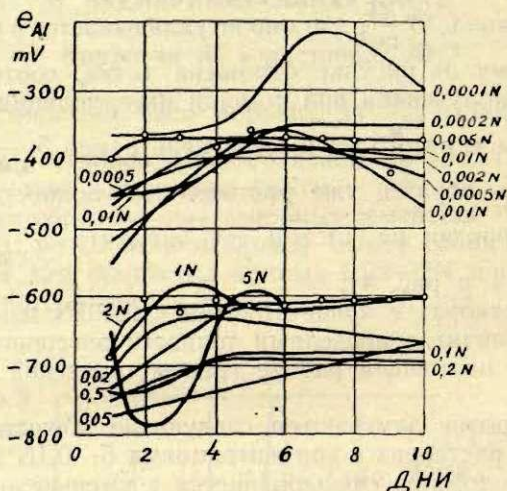


Рис. 2. Электродный потенциал алюминия e_{Al} в растворах $AlCl_3$.

жат кривые для 0,01—0,0001N растворов. Во избежание лишней пестроты, точки показаны только для двух кривых (2N и 0,005N). Разброс точек характеризуется пределами ошибок, указанными в таблице № 1 и на рис. 4. Для нижнего семейства кривых он невелик, а для последних четырех кривых верхнего семейства (0,001—0,0001N) разброс точек весьма большой и достигает ± 120 mV, поэтому ход этих кривых является весьма приближенным.

3. Омическое сопротивление пограничного слоя Al в растворах $AlCl_3$

На рис. 3 показан логарифм омического сопротивления $\lg \rho$ пограничного слоя Al в растворах $AlCl_3$ в зависимости от времени. Разброс точек для ряда кривых весьма велик и на рис. 3 не показан; он характеризуется пределами ошибок, указанны-

ми в таблице № 1 и на рис. 4. Из-за большого разброса точек ход ряда кривых является весьма приближенным, однако общая картина изменения ρ с концентрацией от этого страдает сравнительно мало. Обращает на себя внимание ход кривой для 5N раствора. Быстрому понижению сопротивления погра-

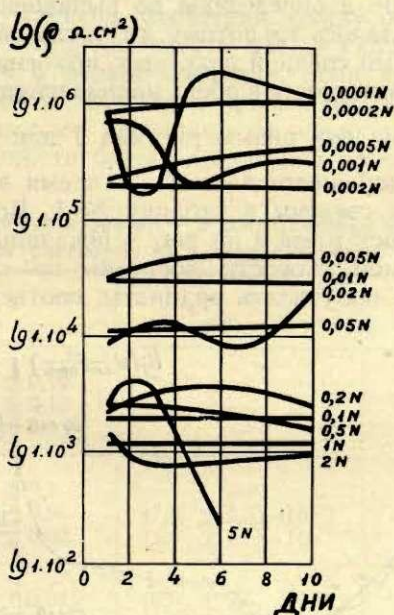


Рис. 3. Логарифм омического сопротивления пограничного слоя $lg\rho$ алюминия в растворах $AlCl_3$.

ничного слоя по этой кривой соответствует резкое увеличение скорости коррозии по кривой для этого же раствора, изображенной на рис. 1. Это опять говорит в пользу высказанного мнения² об обратной пропорциональности между сопротивлением пограничного слоя и скоростью коррозии.

На рис. 3 не выявляются два резко разграниченных семейства кривых, как можно было ожидать судя по рисункам 1 и 2 и по аналогии с $Al_2(SO_4)_3$ [2], однако некоторое скопление кривых на нижнем и верхнем участках рисунка заметно.

4. Сопоставление скорости коррозии, потенциала и сопротивления пограничного слоя для Al в растворах $AlCl_3$

На рис. 4 сопоставлены логарифм сопротивления пограничного слоя $lg \rho$, потенциал e_{Al} и логарифм скорости коррозии $lg v$ в зависимости от логарифма концентрации раствора $lg c$. Все три величины взяты после шестидневного пребывания образцов в растворе и определены по выравненным кривым на шестой день. Делалось это потому, что таким образом получается наиболее точный средний результат, ибо известен ход кривой на большой протяженности в обоих направлениях. Скорость коррозии v рассчитана по формуле рисунка 1 как $\frac{d\Delta s}{dt}$ для точки с абсциссой равной шести дням (t — время в днях), и полученные величины сведены в таблицу № 1. Все ошибки определены по разбросу точек и на рис. 4 показаны тонкими линиями. Вместо самой скорости коррозии по оси отложен ее логарифм, чтобы получились ординаты, соответственные орди-

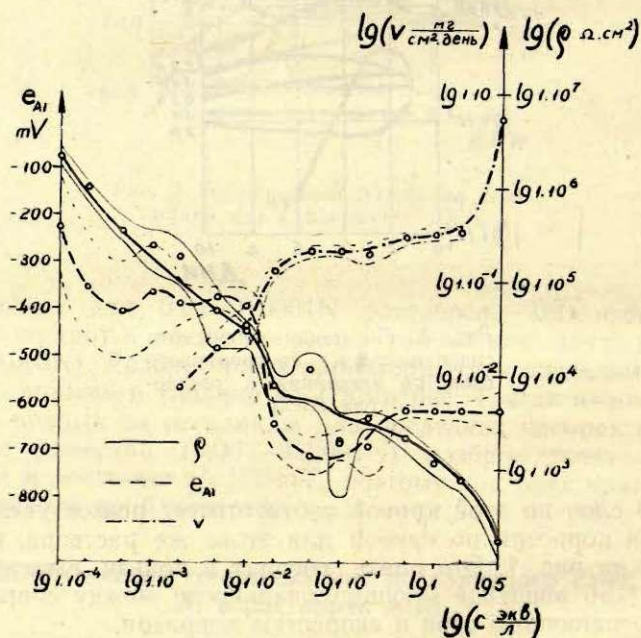


Рис. 4. Логарифм сопротивления пограничного слоя $lg \rho$, электродный потенциал e_{Al} и логарифм скорости коррозии $lg v$ в зависимости от логарифма концентрации $lg c$ растворов $AlCl_3$.

натам сопротивления пограничного слоя. Если скорость коррозии действительно обратно пропорциональна сопротивлению пограничного слоя, то при таком способе изображения должно получаться более или менее симметричное расположение кривых скорости коррозии и сопротивления пограничного слоя. Полной симметрии нельзя ожидать, поскольку скорость коррозии зависит и от других факторов. Рис. 4 показывает настолько большую степень симметрии между обеими кривыми, что обратная пропорциональность между скоростью коррозии и сопротивлением ρ вполне очевидна. Если принять, что совпадающий перегиб на всех трех кривых между 0,01N и 0,02N растворами обусловлен переходом от водородной деполяризации к кислородной, то большое значение приобретает отрезок

Таблица 1
Потенциал e_A , скорость коррозии v и сопротивление пограничного слоя ρ через 6 дней для растворов $AlCl_3$ для различных концентраций c

c экв/л	e_{Al} V	v мг/см ² ·день	ρ Ω·см ²
0,0001	$-0,25 \pm 0,10$	—	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^6$
0,0002	$-0,35 \pm 0,12$	—	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$
0,0005	$-0,4 \pm 0,1$	—	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^5$
0,001	$-0,36 \pm 0,1$	—	$(2,5 \pm 1,2) \cdot 10^5$
0,002	$-0,38 \pm 0,05$	$(7,8 \pm 3,5) \cdot 10^{-3}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^5$
0,005	$-0,37 \pm 0,02$	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$	$(5 \pm 3) \cdot 10^4$
0,01	$-0,39 \pm 0,04$	$(3,5 \pm 2,1) \cdot 10^{-2}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^4$
0,02	$-0,64 \pm 0,05$	$(1,38 \pm 0,14) \cdot 10^{-1}$	$(8 \pm 3) \cdot 10^3$
0,05	$-0,71 \pm 0,04$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^4$
0,1	$-0,68 \pm 0,03$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(2,0 \pm 1,5) \cdot 10^3$
0,2	$-0,69 \pm 0,06$	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(3,7 \pm 0,7) \cdot 10^3$
0,5	$-0,61 \pm 0,01$	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$
1	$-0,61 \pm 0,02$	$(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-1}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^3$
2	$-0,61 \pm 0,02$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^2$
2	$-0,61 \pm 0,04$	5	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^2$

кривой скорости коррозии, простирающейся в область кислородной деполяризации (точки для 0,01, 0,005 и 0,002N растворов). Этот отрезок показывает, что симметрия сохраняется также в области кислородной деполяризации, или что обратная пропорциональность между v и ρ остается в силе при различных механизмах деполяризации.

III ВЫВОДЫ

1. Разработанный метод определения омического сопротивления пограничного слоя¹ применен для Al в растворах $AlCl_3$ и полученные данные сопоставлены с одновременно измеренной скоростью коррозии и электродным потенциалом.

2. Полученные результаты полностью подтверждают вывод, вытекающий также из работы с Al в растворах $Al_2(SO_4)_3$ [2], об обратной пропорциональности между скоростью коррозии и омическим сопротивлением пограничного слоя при равных прочих условиях.

3. Из настоящей работы вытекает, что упомянутая обратная пропорциональность остается в силе как при водородной, так и при кислородной деполяризации.

4. Упомянутые выводы еще должны быть подтверждены более обширным опытным материалом с большим разнообразием электролитов и металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Балодис, Ученые записки Латвийского Государственного Университета IX, Химический факультет III, 89 (1956).
2. Ю. Р. Балодис, Ученые записки Латвийского Государственного Университета, Химический факультет IV, (1957).

А. Гроскауфманис и Л. Лепинь

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСТВОРЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

§ 1. Основные хлориды алюминия исследовались многими авторами. Так М. Адольф и В. Паули (1) исследовали основные хлориды алюминия, полученные пептизацией соляной кислотой осадка гидрата окиси алюминия. На основании гравиметрического анализа и измерения электропроводности авторы пришли к заключению, что ими получены соли $Al(OH)Cl_2$, $AlOCl$ и $[Al(OH)_3]_2 \cdot AlOCl$. В. Д. Тредуэль и М. Цюрхер (2) готовили основные хлориды алюминия растворением 2 г э. алюминия в 1N растворе хлористого алюминия. Авторы считали, что им удалось доказать наличие ионов AlO^+ и $HOAl_2O_2^+$.

З. Я. Берестнева и В. А. Каргин (3) готовили золь гидрокиси алюминия, прибавляя к хлористому алюминию гидрат окиси алюминия. На этот золь действовали электролитами. Авторы считают, что в результате этих реакций образовались окисоли алюминия. В. А. Каргин и Н. А. Оганджанова (4) выясняли состав окисоли, находящейся в интермицелярной жидкости этого золя; они дали формулу $Al_2O_3 \cdot HCl$. Эту соль подробнее исследовал М. Е. Шишнихвили (5). Г. В. Кольшютер и П. Гантельман (6) ближе исследовали соли, описанные Тредуэлем и пришли к заключению, что состав этих солей выражается формулами $Al(H_2O)_6Cl_3 \cdot 2Al(OH)_3$ и $Al(H_2O)_6Cl_3 \cdot 5Al(OH)_3$. Г. Денк (7) получал соль $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2 \cdot 3H_2O$, растворяя при нагревании металлический алюминий в недостаточном количестве соляной кислоты. По его наблюдениям существует еще соль $Al_3(OH)_8Cl$.

В работе Л. Лепинь, А. Вайваде и А. Вейс (8) проводилось потенциметрическое титрование растворов хлористого алюминия едкой щелочью и было установлено, что имеется несколько скачков потенциалов при определенных рН раствора. На ос-

новании этого были определены районы устойчивости соответствующих основных хлоридов алюминия, например, для $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ $\text{pH} = 3,5-3,8$; для $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ $\text{pH} = 3,8-4,2$; для $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$ — $4,25-5,0$.

В целях систематизации всякую основную соль в первом приближении можно описать, вводя по мере накопления катиона металла соответствующее количество гидроксильных групп. Тогда соли, полученные М. Адольф и В. Паули будут $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3$; соль, полученная В. А. Каргиным Н. А. Оганджановой $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$ и соль, наблюдаемая Г. Денком $\text{AlCl}_3 \cdot 8\text{Al}(\text{OH})_3$. Конечно, это только систематизация по убывающему весу первоначального аниона средней соли и тут не принято во внимание количество связанных молекул воды, а также то, что гидроксо группы могут перейти в оль группы и, наконец, в оксо группы. Поэтому нельзя утверждать, что при данном соотношении алюминия и хлора возможна лишь одна соль.

§ 2. Целью настоящей работы было оптически исследовать основные хлориды алюминия, полученные растворением металлического алюминия в концентрированном водном растворе хлористого алюминия. Растворы поддерживались двумолярными по отношению к алюминию, а количество металла вводилось с таким расчетом, чтобы по вышеупомянутой систематизации получить растворы, начиная с $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ до $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$. В зависимости от количества металла растворение продолжалось от недели до года и дольше, так как растворы не подогревались и катализаторы не применялись. Ставились параллельные серии с различного происхождения хлористым алюминием, а также с растворением в атмосфере водорода.

Результат получился следующий. Растворы, начиная с $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ и более высоким содержанием алюминия представляли густые прозрачные золи, дававшие сильный конус Тиндаля. После высыхания они превращались в прозрачные «стекла». Растворы $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, если они готовились в атмосфере водорода, представляли чистые прозрачные жидкости, из которых через несколько месяцев начали выпадать бесцветные весьма мелкие кристаллы. Если последние два раствора готовились при доступе воздуха, то они представляли молочно-белые золи. Раствор $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{Al}(\text{OH})_3$ занимал переходную ступень к «стеклам»: представлял полупрозрачный золь, который при высыхании превращался в белые блестящие твердые куски; давал двойное лучепреломление. Выделение водорода контролировалось до

$\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ включительно. Оно найдено эквивалентным растворившемуся металлу.

Было замечено, что «стекла», полученные в результате высыхания растворов $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$ при облучении ультрафиолетовым светом люминесцируют. С прекращением облучения люминесценция прекращается. Были сняты спектры люминесценции. Источником излучения служила ртутная лампа РПК-4. Видимый свет отфильтровался фильтром Шотта Ug_1 . Область его пропускания 405—281 м μ . Почернение фотопленки от люминесценции сравнивалось с почернением от излучения вольфрамовой лампы, распределение энергии которой по длинам волн было известно. Был выработан метод расчета интенсивности люминесценции для разных длин волн (9).

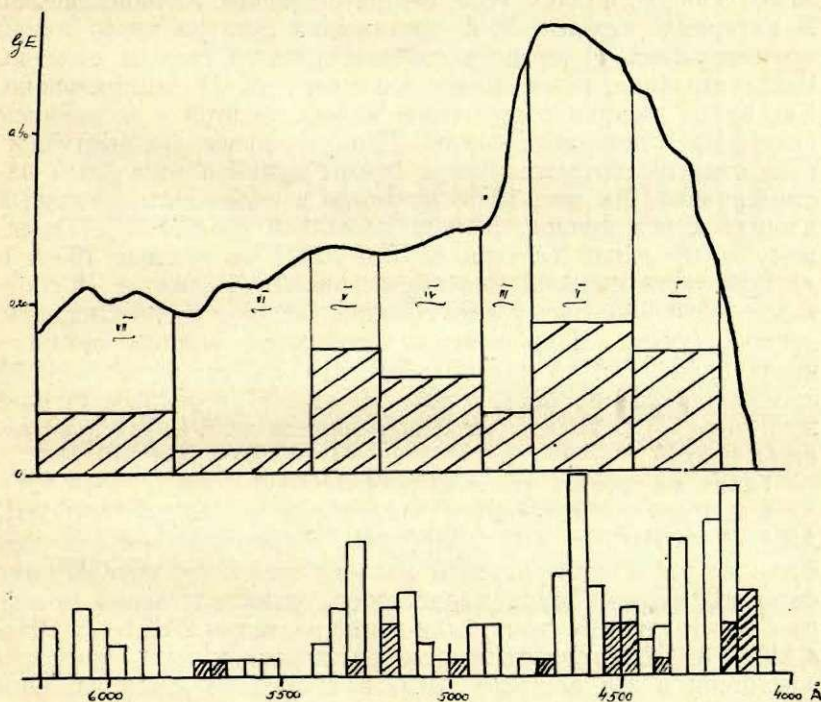


Рис. 1. Кривая интенсивности люминесценции $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$.

На рис. 1 дана кривая интенсивности люминесценции $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$. По оси ординат отложен логарифм величины

энергии люминесценции по сравнению с соответствующей величиной при $\lambda = 4078 \text{ \AA}$. По оси абсцис дана длина волны.

Как было показано выше, исследователи основных хлоридов алюминия (1, 2) считают, что в эти соединения входят ионы AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})^{++}$, $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{H})^+$ и др. Из этого следует, что по крайней мере часть алюминия в основных хлоридах алюминия не выступает в виде трехзарядных ионов Al^{+++} , т. е. химическая связь алюминия в этих соединениях не чисто ионная. Можно предполагать, что в силу этого часть валентных электронов алюминия находится на таких энергетических уровнях, что ультрафиолетовое излучение достаточно для их возбуждения. Поэтому кривая интенсивности люминесценции была сопоставлена с эмиссионным спектром Al II и Al III (10, 11).

На рис. 1 внизу дано распределение линий спектра Al II и Al III в области длин волн соответствующей люминесценции. В интервале каждых 50 \AA протяжения спектра число линий суммировалось и чертился соответствующей высоты столбик. Часть столбика, относящаяся к спектру Al III заштрихована. Как видно имеется соответствие между высотой и скоплением столбиков и подъемом кривой. Еще рельефнее это выступает, если отнести соответствующие суммы линий к отдельным частям кривой. На рис. 1 это показано в виде заштрихованных площадок под кривой. Высота площадки соответствует среднему числу линий спектра Al II и Al III на каждые 100 \AA в данной части кривой. Максимум кривой на участке II соответствует наибольшему числу линий (10, 3). Крутое падение кривой (участ. III) является следствием малого среднего числа линий (3,3) в данной области; большее их число (5,3) замедляет падение (IV), а еще большее (7,0) поднимает кривую вверх (V). То же самое повторяется на VI, VII и I участках кривой.

Такие же кривые дают $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$.

§ 3. Если «стекла» растворов $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$ люминесцируют, то как «стекла» так и сами растворы должны поглощать свет. В силу сильного конуса Тиндаля растворов, непосредственно проверить это трудно. Поэтому были взяты растворы $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$, приготовленные растворением металлического алюминия в 2M растворе AlCl_3 в атмосфере водорода. Они были полностью прозрачны и конуса Тиндаля не показывали. Для снятия спектров поглощения растворы разбавлялись. На рис. 2 видна кривая спектра поглощения 3N и 1,5N раствора $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Нормальность считается по всему количеству содержащегося алюминия в растворе. Спектр снимался на

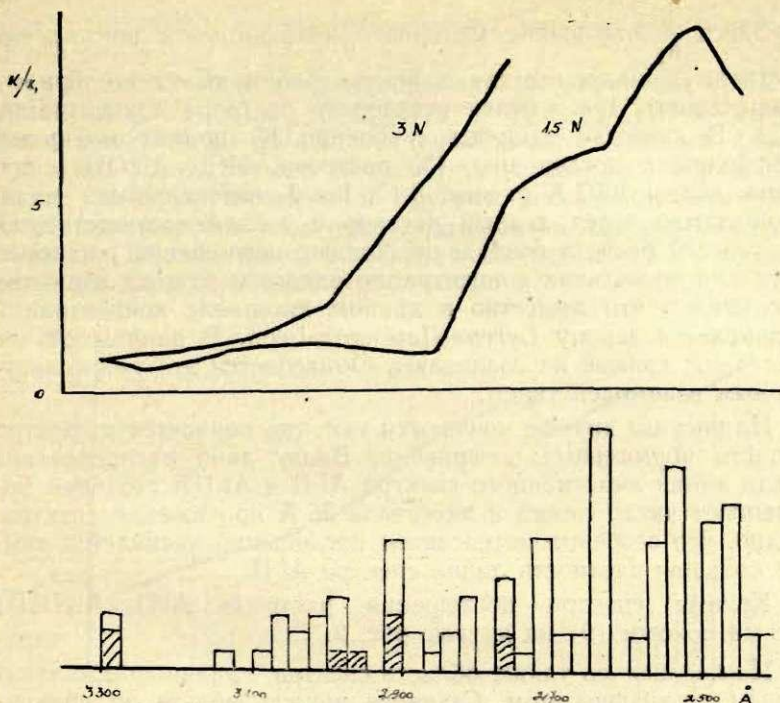


Рис. 2. Поглощение света раствором $2\text{AlCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$. Верхняя кривая — 3N раствор, нижняя кривая — 1,5N раствор.

кварцевом спектрографе Лейса. Источником непрерывного излучения служила водородная лампа, изготовленная автором в лаборатории. Для получения марок интенсивности снимался спектр чистого растворителя (вода) при разной ширине щели спектрографа. Всего использовались 4 марки с отношениями 1,2 : 0,9 : 0,6 : 0,3. Пластика фотометрировалась на микрофотометре МФ-2. Расчет производился следующим образом. По маркам интенсивности чертились характеристические кривые и по ним определялись $\lg \frac{I_0}{I}$ растворов. Принимая во внимание, что $\lg \frac{I_0}{I} = \lg I_0 - \lg I = \Delta \lg I$ с одной стороны и что $\lg \frac{I_0}{I} = \frac{kcd}{2,303}$ с другой, можно писать:

$$\frac{k}{k_1} = \frac{\Delta \lg I_{c_1}}{\Delta \lg I_{1c}}$$

Здесь $\frac{k}{k_1}$ отношение молярного коэффициента поглощения раствора данного состава и концентрации «С» к молярному коэффициенту поглощения некоторого раствора концентрации «С₁». В качестве единицы сравнения К₁ принят молярный коэффициент поглощения 4N раствора AlCl₃ · Al(OH)₃ при длине волны 3007 Å равный 0,17. I и I₁ интенсивности света, прошедшего через данный раствор и эталон соответственно. По смыслу расчета совпадение кривых поглощения растворов двух или нескольких концентраций одного и того же вещества показывает, что вещество в данном интервале концентраций подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. В данном случае этого нет: кривые не совпадают. Объясняется это межмолекулярным взаимодействием.

На рисунке кривые кончаются там, где кончается в спектре область нормальных почернений. Внизу дано распределение числа линий эмиссионного спектра Al II и Al III; столбики показывают число линий в интервале 25 Å протяжения спектра. Видно, что особенно интенсивное поглощение начинается там, где большая плотность линий спектра Al II.

Кривые спектра поглощения раствора AlCl₃ · Al(OH)₃ весьма похожи (9) на кривые рис. 2.

Исследовалась также область спектра, граничащая с вакуумным ультрафиолетом. Ставился вопрос, нельзя ли обнаружить ослабление поглощения и таким образом выйти на коротковолновую сторону большого максимума поглощения. Использовался аппарат с решеткой типа Роуланда. Радиус кривизны решетки был 3 метра и на 1 мм при 14,8°С она имела 567 штрихов. Источником излучения служила конденсированная искра между электродами из различных металлов. Фотопленка сенсibilизировалась вазелином, который перед проявлением смывался бензолом. Последней линией, которую можно было снять была линия олова 1899 Å. Были испытаны на поглощение растворы 2AlCl₃ · Al(OH)₃ и AlCl₃ · 6H₂O различных концентраций. Оказалось, что даже весьма разбавленные растворы, до 0,003N, эту и соседние линии поглощают. В эмиссионном спектре Al II в области 2400—1860 Å имеются 72 линии, которые распределены более менее равномерно по всей области. Но и за этой областью в коротковолновую сторону имеется немало линий. Следовательно, нельзя ожидать, что в коротковолновой стороне прекратится поглощение и можно будет определить какой то общий максимум его для основных хлоридов алюминия и самого хлористого алюминия. Но, конечно, при хорошем источнике непрерывного излучения

можно бы найти местные максимумы, как это видно на рис. 2 и 3.

§ 4. Ввиду того, что растворы люминесцирующих «стеклол» $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlCl}_3 \cdot 5\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$ нельзя было испытать на поглощение света в силу сильного конуса Тиндаля, были сняты с них спектры диффузного отражения. Такие спектры снимались и другими исследователями (12). Особенно подробно этот вопрос разработан для инфракрасной области (13), где по этим спектрам можно вычислить частоты основных колебаний молекул.

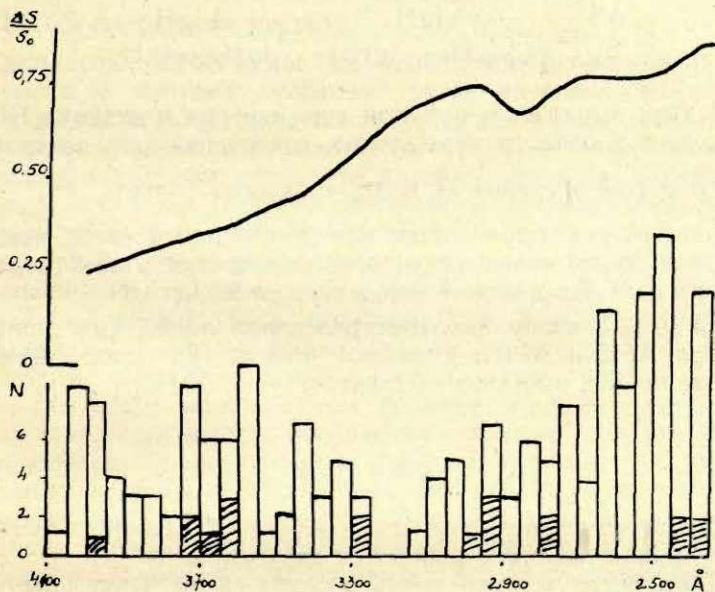


Рис. 3. Кривая спектра диффузного отражения $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$.

На рис. 3 дан спектр диффузного отражения $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. По оси абсцисс отложена длина волны, а по оси ординат — обратная величина относительной интенсивности отраженного света по сравнению с отражением металлического алюминия. Свет под углом в 45° падал на ровный слой вещества, растертого в порошок, диффузно отражался, попадал в щель спектрографа и потом на фотографическую пластинку. Для сравнения луч пускался на пластинку металлического алюминия с шероховатой (неполированной) поверхностью. Источником света служила конденсированная искра между $\text{FeCr} - \text{U}$ электро-

дами. Расчет производился следующим образом. Фотографическая пластинка фотометрировалась и находилась плотность почернения S и S_0 , т. е. от отражения веществом и алюминиевой пластиной. Как известно $S = \gamma(\lg H - \lg H_i)$. Из S_0 алюминиевой пластинки вычитывалось S вещества:

$$S_0 - S = \Delta S = \gamma \Delta \lg H.$$

Для одной и той же волны и фотографической пластинки это можно делать, так как H_i одинаковы. Затем величина ΔS делилась на S_0

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{\gamma \Delta \lg H}{\gamma(\Delta \lg H_0 - \lg H_i)} = \frac{\Delta \lg H}{\lg H_0 - \lg H_i}.$$

В этом выражении остается еще инерция пластинки H_i , но поскольку в области нормальных почернений она по сравнению с общей энергией H мала, то можно считать, что $\frac{\Delta S}{S_0}$ приблизительно пропорционально поглощению света веществом, тем более, что металлический алюминий в этой области спектра дает равномерное отражение $\approx 90\%$.

На рис. 3 внизу дано распределение линий эмиссионного спектра Al II и Al III. Столбики показывают число линий в интервале 50 Å протяжения спектра.

ВЫВОДЫ

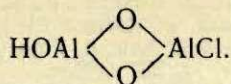
Как известно, возможность возбудить фотолюминесценцию в каком-либо веществе зависит от двух условий:

1) вещество должно иметь электроны на таких энергетических уровнях, что облучением их можно поднять на более высокие уровни;

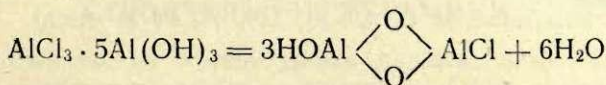
2) молекулы вещества должны быть достаточно жесткими, чтобы энергия, полученная электроном от излучения, не истратилась на колебания атомов.

Что касается жесткости структуры молекул основных хлоридов алюминия, то она общеизвестна: все исследователи этих солей наблюдали, что соляная и азотная кислоты лишь медленно действуют на эти соли (8). Объясняют это тем, что гидроксо группы вошли во внутреннюю сферу комплекса и частично превратились в оксо группы. Г. В. Кольшютер (6) криоскопическим методом установил, что $AlCl_3 \cdot 2Al(OH)_3$ является примером и $AlCl_3 \cdot 5Al(OH)_3$ — гексамером. В. Д. Тре-

дуэль (2) как элемент структуры $AlCl_3 \cdot 5Al(OH)_3$ дал

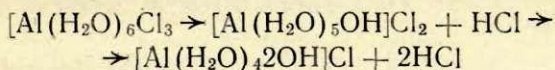


Очевидно такая структура может появиться в результате выделения воды:



и является достаточно жесткой.

Совпадение максимумов на кривой интенсивности люминесценции с местами особенно густой заселенности линий спектра Al II и Al III дает повод утверждать, что электроны, отдающие люминесцентное излучение совершают энергетические переходы в силовом поле, где преобладает поле алюминия. Отсутствие отдельных линий объясняется расщеплением электронных уровней при сближении атомов в твердом теле (стеклах), а также некоторым колебанием атомов. Надо отметить, что низшие электронные уровни линий спектра Al II в области кривой находятся в узком интервале 3,25—3,75 эв от границы ионизации (14), почему линии должны ложиться близко одна к другой. Люминесценцию твердой стекловидной соли $AlCl_3 \cdot 5Al(OH)_3$ можно таким образом объяснить тем, что связь алюминия в этом соединении примерно на две трети гомеополярна. То же самое в известной степени относится к кристаллогидрату хлористого алюминия после облучения (15). Было найдено, что в результате облучения ультрафиолетовым светом из кристаллогидрата хлористого алюминия выделяется хлористый водород. Очевидно происходит следующий процесс:



в результате которого меняется характер связи алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Adolf und W. Pauli, Koll. Z. 29, 281 (1921).
2. W. D. Treadwell und Zürcher, Helv. chim. Acta 14, 433 (1931).
3. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Ж. Ф. Х. 4—5, 593 (1937).
4. В. А. Каргин и Н. А. Оганджанова, Ж. Ф. Х. 7—6, 781 (1937).
5. М. Е. Шишняшвили, Изв., АН СССР 2, 169 (1950).
6. H. W. Kohlschütter und H. Hantelmann, Z. anorg. u. allg. Ch. 248, 319 (1941).

7. G. Denk, Ang. Ch. 62, 340 (1950).
8. L. Liepiņa, A. Vaivade un A. Veiss, L. P. S. R. ZAV 2 (67) 75 (1953).
9. A. Groskaufmanis, A. Veiss, U. Alksnis, LVU Z. R. X (в печати).
10. R. A. Sawyer und F. Paschen, Ann. d. Phys. 84, 1 (1927).
11. F. Paschen, Ann. d. Phys. 71, 537 (1923).
12. B. M. Кудрявцева, ДАН СССР 52, 499 (1946).
13. J. Simon, J. Opt. Soc. Am. 41, 336 (1951).
14. W. Grotrian, Graphische Darstellung des Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen II 60 (1928) V. Springer Berlin.
15. A. Groskaufmanis un U. Alksnis, LVU ZR IX 81 (1956).

A. Groskaufmanis un L. Liepiņa

DAŽU ALUMINIJA BAZISKO CHLORIDU OPTISKĀS IPAŠĪBAS

Pētīti šo savienojumu luminescences, absorbcijas un difuzās atstarošanas spektri. Atrasts, ka pastāv zināms paralels gājiens starp minēto spektru intensitātes līkņu maksimumiem un Al II un Al III emisijas spektru līniju sablīvējumiem dotā viļņu garumu intervalā. No šejienes izdarīts secinājums, ka alumīnija baziskos chlorīdos alumīnija ķīmiskai saitei nav vairs pilnīgi jonu raksturs, bet tā apmēram par $\frac{2}{3}$ homeopolarā.

А. А. Иссалнице, Ю. Я. Эйдук и К. К. Лукстинь

ГЛУХИЕ ЦИНКОВЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Как известно из литературных данных, введение окиси цинка благоприятно влияет на многие свойства глазурей. Во-первых окись цинка является хорошим плавнем^{1, 2, 3, 4}, во-вторых — уменьшает термический коэффициент расширения^{1, 4} и увеличивает химическую и термическую стойкость глазурей^{2, 3, 4, 5, 6, 7}.

Работами Носовой и Яковлевой⁸ установлено, что введение окиси цинка улучшает глушение глазурей, заглушенных соединениями циркония и олова, но содержащих СаО не более 4—5%. То же самое в отношении глазурей заглушенных цирконом подтверждает Даниэлсон⁹.

Носова и Яковлева объясняет благоприятное влияние окиси цинка на глушение вышеупомянутых глазурей следующим образом. При наплавлении глазури на черепок в подглазурном слое образуются мелкие кристаллы ганита ($ZnO \cdot Al_2O_3$), которые вызывают дополнительное глушение и которые по мнению авторов вызывают глушение в чисто цинковых глазурях при высоком содержании Al_2O_3 .

На участие окиси цинка в глушении глазурей указывают и другие авторы^{4, 5, 7, 10, 11}. Один из них, Ризке¹⁰, считает, что в составах с большим содержанием Al_2O_3 , при высоких температурах образуется вилемит, являющейся хорошим глушителем для глазурей, не содержащих СаО.

В последние годы разработано несколько цинксодержащих глазурей для облицовочной керамики. Белые глазури этих составов⁷ имеют высокую температуру (выше 1000°) наплавления. Для низких температурах наплавления (960—980°) известны только цветные глазури¹³.

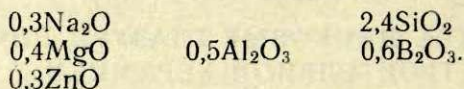
Данных же о белых цинксодержащих глазурей для строительной керамики с низкими температурами наплавления в литературе не имеются.

Учитывая вышесказанное, а также некоторую трудность в снабжении заводов соединениями циркония, возникла необходимость в разработке легкоплавких белых цинксодержащих глазурей для облицовочной керамики.

СЫРЬЕ И МЕТОДИКА

Для исследований в качестве основы использовалась глазурь Риэке¹⁰ имеющая температуру наплавления выше 1000°, которая в дальнейшем будет обозначена R₁.

Состав глазури:



Окислы вводились в шихту следующим сырьем: Na₂O бурой; MgO и ZnO как окислы; BaO и SrO в виде карбонатов; Al₂O₃ Просяновским каолином; а SiO₂ — песком Новоселовского месторождения.

Методика изготовления белых цинксодрержащих глазузей аналогична методике изготовления циркониевых глухих глазузей¹². Состав черепка так же указан в предыдущей статье.

Глазури наплавлились в градиентной печи по Штегеру. Коэффициент термического расширения определялся дилатометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было изготовлено 14 глазузей, молярный и процентный состав которых показан в таблицах 1 и 2. Свойства глазузей, наплавленных в градиентной печи отображены в таблице 3.

Таблица 1

Химический состав глазузей в молях

№ п. п.	Обозначение	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	SrO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
1	R 1	0,3	—	0,4	—	—	0,3	0,5	2,4	0,6
2	R 25	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,5	2,4	0,6
3	R 10	0,3	0,3	0,1	—	—	0,3	0,5	2,4	0,6
4	R 28	0,3	—	0,4	—	—	0,3	0,5	3,0	0,6
5	R 32	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,5	3,0	0,6
6	R 33	0,3	0,2	0,2	—	—	0,3	0,5	3,0	0,6
7	R 30	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,5	3,0	—
8	R 30a	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,5	3,0	0,3
9	R 31	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,2	3,0	0,6
10	R 31a	0,3	0,1	0,3	—	—	0,3	0,35	3,0	0,6
11	R 35	0,3	0,05	0,15	0,2	—	0,3	0,5	3,0	0,6
12	R 36	0,3	0,05	0,15	0,15	0,05	0,3	0,5	3,0	0,6
13	R 37	0,3	0,05	0,15	0,10	0,10	0,3	0,5	3,0	0,6
14	R 38	0,3	0,05	0,15	—	0,20	0,3	0,5	3,0	0,6

Таблица 2

Химический состав глазурей в процентах

№№ п. п.	Обозначение	Na ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O	SrO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
1	R 1	6,28	—	5,45	—	—	8,24	17,23	48,69	14,11
2	R 25	6,25	1,88	4,07	—	—	8,20	17,13	48,43	14,04
3	R 10	6,18	5,59	1,34	—	—	8,12	16,96	47,92	13,89
4	R 28	5,60	—	4,86	—	—	7,35	15,36	54,25	12,58
5	R 32	5,57	1,68	3,63	—	—	7,32	15,28	54,00	12,52
6	R 33	5,55	3,35	2,41	—	—	7,28	15,21	53,74	12,46
7	R 30	6,37	0,92	4,15	—	—	8,36	17,47	61,73	—
8	R 30a	5,95	1,79	3,87	—	—	7,80	16,31	57,60	6,68
9	R 31	6,14	1,85	3,99	—	—	8,05	6,73	59,45	13,79
10	R 31a	5,84	1,76	3,80	—	—	7,67	11,21	56,60	13,12
11	R 35	5,23	0,79	1,70	8,63	—	6,87	14,35	50,68	11,74
12	R 36	5,27	0,79	1,71	6,52	1,47	6,91	14,45	51,04	11,85
13	R 37	5,30	0,80	1,73	4,38	2,96	6,96	14,55	51,40	11,96
14	R 38	5,38	0,81	1,75	—	6,00	7,07	14,76	52,14	12,02

Таблица 3

Свойства глазурей наплавленных в градиентной печи

№№ п. п.	Обозначение	Температура °С					
		Спека-ние	Появ-ление блеска	Кристаллизация		Оптимальная температ. наплавления	Допустимый интервал наплавления
				начало	конец		
1	R 1	660	770	950	≥ 1050	870	850 — 950
2	R 25	640	740	до	≥ 1050	—	—
3	R 10	630	720	870	950	970	950 ≥ 1050
4	R 28	760	830	940	≥ 1050	900	890 — 940
5	R 32	680	780	—	—	870	850 ≥ 1050
6	R 33	690	790	—	—	870	850 ≥ 1050
7	R 30	780	900	—	—	980	960 ≥ 1050
8	R 30a	700	820	—	—	910	890 ≥ 1050
9	R 31	690	800	890	≥ 1050	850	830 — 880
10	R 31a	710	820	950	1000	870	850 — 950
11	R 35	680	780	—	—	870	850 ≥ 1050
12	R 36	640	760	—	—	870	850 ≥ 1050
13	R 37	660	770	900	980	870	850 ≥ 1050
14	R 38	680	770	до	1000	1020	1000 ≥ 1050

При наплавлении глазури R₁ в градиентной печи, установлено, что она имеет хорошую заглушенность, но большую поверхностную кристаллизацию (табл. 3).

Как выяснилось в результате исследований, глушение в этой глазури вызывается высоким содержанием MgO (0,4 моля) и Al₂O₃ (0,5 молей).

Замещая в глазури MgO на CaO ($R_{10, 25}$), с увеличением CaO уменьшается глушение, но улучшается блеск, но все же в этих глазурях не удалось полностью избежать поверхностной кристаллизации. Лучшие результаты в этой серии достигнуты при соотношении $MgO : CaO = 3 : 1$ (R_{25}).

Для получения глазурей с хорошим блеском и глушенностью ($R_{32, 33}$) было увеличено содержание SiO_2 до 3,0 молей.

Уменьшение содержания Al_2O_3 вызывало ухудшение глушения и увеличения поверхностной кристаллизации ($R_{31, 31a}$).

Присутствие B_2O_3 тоже уменьшает глушение. Из вышеуказанных составов самое лучшее глушение имела безборная глазурь (R_{30}).

Замещение MgO и CaO на BaO и SrO (при отношении $MgO : CaO = 3 : 1$) нежелательно, так как оно резко уменьшает глушение и при температуре выше 1000° глушение полностью исчезает ($R_{35, 36, 37, 38}$).

Глазурь R_{32} , имеющая хорошую заглушенность и блеск, а также невысокий коэффициент расширения ($\alpha = 58,4 \cdot 10^{-7}$) была проверена в заводских условиях в производстве глазурованных плиток и печных изразцов и дала положительные результаты.

Проведенные работы на Экспериментальном заводе ЦНИЛ МПСМ Латв. ССР показали, что при соблюдении соответствующего температурного режима изделия покрытые белой цинксодеждающей глазурью по качеству не уступают изделиям покрытым циркониевой глазурью.

Необходимо отметить, что себестоимость цинксодеждающей глазури одинакова с бороциркониевой глазурью.

Работа по внедрению цинковых заглушенных глазурей в производство еще не закончена, кроме того продолжается работа по изучению фазового состава и физико-химических свойств.

ВЫВОДЫ

1. Глушение в легкоплавких цинксодеждающих глазурях наступает только при высоком содержании MgO, Al_2O_3 и SiO_2 .

2. Глушение цинксодеждающих глазурей уменьшают как щелочно-земельные окислы — CaO, BaO, SrO, так и B_2O_3 .

3. Глухие цинксодеждающие глазури имеют низкий коэффициент термического расширения (ниже $60 \cdot 10^{-7}$), поэтому изделия покрытые этими глазурями показывают хорошую термическую устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Vielhaber*, Journ. Amer. Ceram. Soc., **11**, 409 (1934).
2. *K. Kamp*, Journ. Amer. Ceram. Soc., **14**, 108 (1935).
3. *П. И. Галкин*, Изготовление легкоплавных глазурей, М., 1947.
4. *В. П. Барзаковский* и *С. К. Дуброво*, Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора, М.—Л., 1953.
5. *Ю. Я. Эйдук* и *Г. К. Года*, Изв. АН Латв. ССР, 1950, № 12, 163.
6. *С. В. Филиппова*, Стекло и керамика, 1953, № 9, 19.
7. *М. И. Зайцева* и *Н. П. Чайковская*, Стекло и керамика, 1955, № 3, 4.
8. *З. А. Носова* и *М. Е. Яковлева*, Труды «Ниистройкерамика», **10**, 82 (1955).
9. *R. R. Danielson*, Journ. Amer. Ceram. Soc. **30**, 245 (1947).
10. *R. Rieke*, Ver. Deutsch. Keram. Ges., **17**, 182 (1936).
11. *L. Stuckert*, Ver. Deutsch. Keram. Ges., **20**, 215 (1939).
12. *А. А. Исалнище* и *Ю. Я. Эйдук*, Ученые записки ЛГУ, Хим. фак., IV (1957).
13. *А. И. Августиник* и *И. А. Метревели*, Стекло и керамика, 1954, № 3, 19.

Э. Ю. Гудринице и И. Э. Лиелбридис

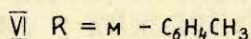
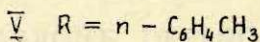
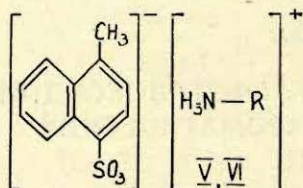
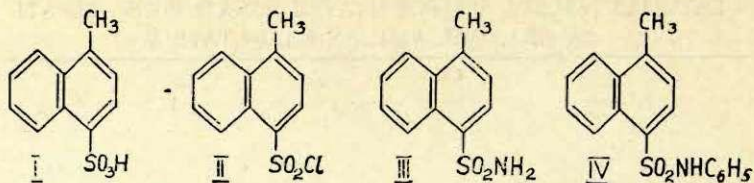
СУЛЬФИРОВАНИЕ ДИОКСАНСУЛЬФОТРИОКСИДОМ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГИДРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сульфирование производных нафталина

Сульфокислоты алкилнафталинов исследованы мало¹⁻⁵. Сравнительно недавно найдено, что 1-метилнафталин с конц. H_2SO_4 при комнатной температуре образует 1-метил-4-нафталинсульфокислоту⁶, при температуре 110° получается смесь 1-метил-3- и 1-метил-7-нафталинсульфокислот⁷, при нагревании до $165-170^\circ$ образуется в основном 1-метил-7-нафталинсульфокислота⁸. 1-метилнафталин на холоду образует с хлорсульфоновой кислотой 1-метил-4- и 1-метил-5-нафталинсульфокислоты⁹.

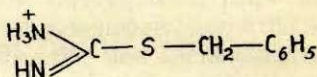
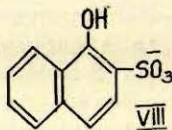
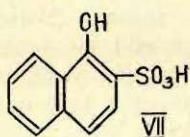
При сульфировании 2-метилнафталина конц. серной кислотой при температуре $40-100^\circ$ получается только 2-метил-6-нафталинсульфокислота¹⁰, а с хлорсульфоновой кислотой в нитробензоле при $30-40^\circ$ — 2-метил-8-нафталинсульфокислота¹¹. 2-этил-6-нафталинсульфокислота образуется при нагревании 2-этилнафталина 66% серной кислотой¹².

О сульфировании алкилнафталинов диоксансульфотриоксидом ($D-SO_3$) в литературе данных нет. Так как $D-SO_3$ является прекрасным сульфлирующим реагентом, мы решили его применить и в нафталиновом ряду. Оказалось, что 1-метилнафталин при комнатной температуре с $D-SO_3$ образует 1-метил-4-нафталинсульфокислоту (I) с количественным выходом. Для идентификации 1-метил-4-нафталинсульфокислоты получены хлорид (II), амид (III), анирид (IV), а также соли п-толуидиновая (V) и м-толуидиновая (VI). Производные S-бензилтиорониевых солей получить в кристаллическом виде не удалось. 1-метил-4-нафталинсульфокислота бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в органических растворителях. Т. пл. $122,5^\circ$. В литературе эта кислота в свободном виде не описана.



Это очень удобный метод получения 1-метил-4-нафталин-сульфокислоты в свободном виде в лабораторных условиях.

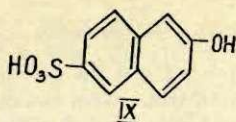
В литературе также нет данных о сульфировании α - и β -нафтолов D-SO₃. При сульфировании α -нафтола серной кислотой можно получить α -нафтол-2- и α -нафтол-4-сульфокислоты¹³⁻¹⁶, а при температуре 130° α -нафтол-2,7 и α -нафтол-4,7-дисульфокислоты¹⁴⁻¹⁵. Мы сульфировали α -нафтол D-SO₃ при комнатной температуре в 1,2-дихлорэтано и получили α -нафтол-2-сульфокислоту (VII) с теоретическим выходом.



По своим свойствам она сходна с α -нафтол-2-сульфокислотой полученной иным путем^{13 14}. Охарактеризована эта кислота в виде S-бензилтиуриониевой соли (VIII). Этим методом получается только один изомер α -нафтолсульфокислот, другие, подобные методы в литературе не известны.

Из β -нафтола по литературным данным¹⁷⁻²¹ получены β -нафтол-1-, β -нафтол-7-, β -нафтол-8-сульфокислоты, а также и β -нафтол-6,8-дисульфокислоты. При сульфировании β -нафтола в растворе тетрахлорэтано серным ангидридом в присутствии борной кислоты получена β -нафтол-1-сульфокислота²².

Сульфированием β -нафтола D-SO₃ нами получена β -нафтол-6-сульфокислота (IX), т. пл. 118° (лит. 118°)



Для идентификации был приготовлен хлорид и аниlid этой кислоты. При чем аниlid, полученный нами, плавится выше чем в литературе описанный $168-168,5^{\circ}$ (лит. 161°). Т. пл. нами полученной о-толуидиновой соли β -нафтол-6-сульфо-кислоты также выше, чем по литературным данным 213° (лит. 208°), но п-толуидиновая соль этой кислоты плавится ниже ($236-240^{\circ}$), нежели это указано в литературе (лит. 248°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-метил-4-нафталинсульфо-кислота (I). Прибавляют 7,2 г $D-SO_3$ к 4,2 г 1-метилнафталина в 15 мл 1,2-дихлорэтана. Раствор окрашивается в зеленый цвет и $D-SO_3$ растворяется. Продукты реакции оставляют для испарения растворителя. Кристаллизуется бесцветное вещество 1-метил-4-нафталинсульфо-кислота. После кристаллизации из концентрированной соляной кислоты выход 92% , т. пл. $122,5^{\circ}$. Хорошо растворима в воде, спирте и других органических растворителях.

Эту же кислоту можно выделить и в виде соли. Для этого раствор 1,2-дихлорэтана разбавляют водой, водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия и насыщают хлоридом натрия. Натриевую соль перекристаллизовывают из разбавленного спирта. Выход 95% теорет.

Для охарактеризования 1-метил-4-нафталинсульфо-кислоты получены: хлорид (I), т. пл. $79-80^{\circ}$ (лит. $78-80^{\circ}$), амид (III), т. пл. $174-176^{\circ}$ (лит. 177°), аниlid (IV) $156-157^{\circ}$ (лит. 158°).

п-толуидиновая соль 1-метил-4-нафталинсульфо-кислоты (V) получена в спиртовом растворе с п-толуидином. Перекристаллизована из разбавленного спирта. Хорошо растворима в воде. Т. пл. $220-222^{\circ}$.

Найдено $\%$: N 4,01.

$C_{18}H_{19}O_3NS$. Вычислено $\%$: N 4,29.

м-толуидиновая соль 1-метил-4-нафталинсульфо-кислоты (VI) получена аналогично предыдущей. Из разбавленного спирта кристаллизуется в бесцветных кристаллах; хорошо растворима в воде. Т. пл. $207-208^{\circ}$.

Найдено %: N 4,77.

$C_{18}H_{19}O_3NS$. Вычислено %: N 4,29.

α -нафтол-2-сульфоокислота (VII). 2,4 г $D-SO_3$ прибавляют к 1,5 г α -нафтола в 5 мл 1,2-дихлорэтана. $D-SO_3$ растворяется. После испарения 1,2-дихлорэтана, остается голубой порошкообразный продукт. Перекристаллизуют из воды.

Выход количественный.

Кислоту растворяют в воде, нейтрализуют едким натром и приливают хлористой S-бензилтиуроний. Выпадает S-бензилтиурониевая соль α -нафтол-2-сульфоокислоты (VIII). Перекристаллизованная из спирта плавится при 169—170° (лит. 170°).

Найдено %: N 7,09;

$C_{18}H_{18}O_4S_2N_2$. Вычислено %: N 7,18.

β -нафтол-6-сульфоокислота (IX) получена аналогично α -нафтол-2-сульфоокислоте. Перекристаллизованная из воды плавится при 118° (лит. 118°).

Охарактеризована эта кислота в виде анилида, приготовленного из хлорида и анилина в спиртовом растворе. Т. пл. 168—168,5° (лит. 161°).

Найдено %: N 4,74.

$C_{14}H_{13}O_2NS$. Вычислено %: N 4,95.

п-толуидиновая соль β -нафтол-6-сульфоокислоты получена в растворе этанола с п-толуидином. Перекристаллизована из спирта. Т. пл. 240° (лит. 248°).

Найдено %: N 3,61.

$C_{17}H_{14}O_4SN$. Вычислено %: N 3,86.

о-толуидиновая соль β -нафтол-6-сульфоокислоты, получена аналогично предыдущей. Т. пл. 213° (лит. 208°).

Найдено %: N 3,75.

$C_{17}H_{14}O_4SN$. Вычислено %: N 3,86.

ВЫВОДЫ

1. Дана методика сульфирования диоксансульфотриоксидом ($D-SO_3$) 1-метилнафталина, α -нафтола и β -нафтола.
2. При сульфировании 1-метилнафталина $D-SO_3$ образуется 1-метил-4-нафталинсульфоокислота, с количественным выходом.
3. Сульфированием α -нафтола $D-SO_3$ получена α -нафтол-2-сульфоокислота с хорошим выходом.
4. β -нафтол при сульфировании $D-SO_3$ дает β -нафтол-6-сульфоокислоту.

ЛИТЕРАТУРА

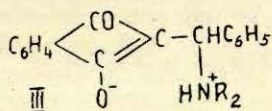
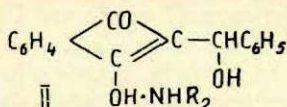
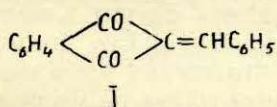
1. R. Fittig, J. Reinsen, Lieb. Ann. 155, 115 (1870).
2. F. Reingruber, Lieb. Ann. 206, 377 (1881).
3. G. Vendt, J. prakt. Chem. (2) 46, 322 (1892).
4. C. Marchetti, Ber. 14, 2241 (1881), Ber. 15, 2511 (1882).
5. F. Günther, E. Krauch, Zbl. I, 1791 (1925).
6. K. Elbs, B. Christ, J. prakt. Chem. (2) 106, 17 (1923).
7. V. Vesely, F. Stursa, Chem Abstr., 25, 4877 (1931).
8. K. Dziejowski, T. Waszkowski, Chem. Abstr., 25, 1241 (1931).
9. R. Steiger, Helv. Chim. Acta, 13, 173 (1930).
10. K. Dziejowski, A. Wulfson, Ber. 58 B, 1211 (1925).
11. K. Dziejowski, Chem. Abstr., 25, 1514 (1931).
12. A. Levy, Ann. Chim. 9, 5 (1938).
13. M. Conrad, W. Fischer, Lieb. Ann. 273, 105 (1893).
14. P. Friedländer, R. Faussig, Ber. 30, 1459 (1897).
15. F. Bender, Ber. 22, 993 (1889).
16. O. Witt, Ber. 24, 3157 (1891).
17. J. Bayer, Немец. пат. 237396, Zbl. II, 651 (1911).
18. H. Armstrong, Ber. 15, 202 (1882).
19. И. И. Воронцов и Л. М. Иванова, ЖПХ, 13, 1470 (1940).
20. K. Dziejowski, A. Loewenhof, Chem. Abstr., 22, 2560 (1928).
21. P. Griess, Ber. 13, 1956 (1880).
22. J. M. Tinkes, V. A. Hansen, Америк. пат. 1934216, Chem. Abstr. 28, 495 (1934).

Г. Я. Ванаг и А. К. Арен

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМИНОВ С 2-БЕНЗАЛИНДАНДИОНОМ-1,3

Этилен и его гомологи присоединяют аммиак или амины только при повышенной температуре и давлении в присутствии катализаторов¹. Если же этиленовая связь активирована, то присоединение к ней аммиака или аминов происходит даже при обыкновенной температуре. Особенно легко такое присоединение происходит с α,β -ненасыщенными кетонами, причем аминогруппа становится дальше от карбонильной группы²⁻⁴.

Занимаясь синтезом физиологически активных веществ типа аминокетонов в группе индандиона⁵⁻⁶, мы решили использовать в качестве исходного вещества бензалиндандион (I). Можно было ожидать, что он, как α,β -ненасыщенный кетон, тоже будет присоединять амины. И действительно, при обработке бензалиндандиона водным раствором диметиламина, диэтиламина или пиперидина, бензалиндандион уже при обыкновенной температуре или при легком нагревании связывает молекулу амина с образованием желтых веществ, мало растворимых в воде и органических растворителях, например, эфире, бензоле, хлороформе, несколько растворимых лишь в спирте и диоксане.



При действии кислот или щелочей, а также при повышенной температуре продукты присоединения опять разлагаются. Так, например, минеральные кислоты, а также уксусная кис-

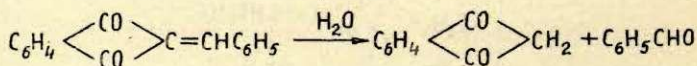
лота, уже при обыкновенной температуре разлагают продукты присоединения обратно до бензалиндандиона. При действии щелочей выделяется соответствующий амин, вещества окрашиваются в красный цвет и переходят в раствор; при подкислении красного раствора выделяется фенилдииндандионилметан (IV).

При нагревании продукты присоединения уже при 60—80° начинают выделять амин и плавятся с разложением при температуре плавления бензалиндандиона и даже в смеси с последним не дают депрессии точки плавления, за исключением продукта присоединения пиперидина к бензалиндандиону.

Если допустить, что в водном растворе в присутствии амина произошла гидратация двойной связи и образовалось соединение типа II, то при его подкислении должен был образоваться описанный в литературе фенилдииндандионилкарбинол⁷. Однако во всех случаях получен обратно бензалиндандион, что говорит против формулы II. При окислении II можно было ожидать образования бензоилиндандиона ($-\text{CNOH}- \rightarrow -\text{CO}-$), что также не наблюдалось. Таким образом наиболее вероятной надо считать структуру III.

Образование соединений типа III при аналогичных реакциях неоднократно отмечено в литературе. Так, например, Фиселман и Рибка осуществили присоединение пиперидина к метилендезоксibenzoину³, а Балцлей с сотрудниками — к бензалциклогексанону и его нециклическим аналогам⁴. Упомянутые авторы также указывают на нестабильность полученных соединений и на их легкий распад на исходные продукты. Термическая нестабильность также не противоречит структуре III, ибо известно, что многие β -аминокарбонильные соединения при повышенной температуре легко расщепляются.

При обработке бензалиндандиона первичными аминами (этиламин, пропиламин) в водном растворе получают соответствующие соли фенилдииндандионилметана в виде красных кристаллических веществ. При действии на них кислот выделяется фенилдииндандионилметан (IV). Его образование можно объяснить таким образом, что сперва происходит гидролитическое расщепление бензалиндандиона по месту двойной связи² с образованием индандиона и бензальдегида:



На такое расщепление бензалиндандиона в щелочной среде указывали уже Вислиценус и Кётцле⁸, а также Вислиценус и Рейтценштейн⁹, получившие при действии фенилгидразина на бензалиндандион фенилгидразоны индандиона и бензальдегида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2 - (α -диметиламинобензил)-индандион-1,3 (III R = CH₃) а) 5 г бензалиндандиона смачивают 10 мл воды и к взвеси при помешивании прибавляют 4,3—5,0 мл 33% водного раствора диметиламина (1,2—1,4-кратный избыток). Бензалиндандион окрашивается в желтооранжевый цвет. Нагревают до 30—40° и оставляют в закрытом сосуде до другого дня. Отделяют и промывают смесью спирта и эфира. Выход 5,0—5,2 г 2-(α -диметиламинобензил)-индандиона-1,3 (82,7—86%), т. пл. 146—148° (разл.). Вещество трудно растворимо в эфире, бензоле, хлороформе, несколько лучше — в спирте и диоксане. После кристаллизации из спирта желтооранжевые кристаллы, т. пл. 146—148° (разл.).

Найдено %: N4,80; 5,07. C₁₈H₁₇O₂N.

Вычислено %: N5,01.

б) 2,5 г бензалиндандиона обливают 2,5 мл 33% водного раствора диметиламина, хорошо растирают и оставляют в закрытом сосуде до другого дня. Дальше обрабатывают, как в предыдущем случае. Выход 1,5 г (50%). Т. пл. 146—148° (разл.).

2 - (α -диэтиламинобензил)-индандион-1,3 (III R = C₂H₅). Аналогично предыдущему (а). Из 5 г бензалиндандиона и 3,3 мл диэтиламина (1,5-кратный избыток) получено 5 г (76%) 2-(α -диэтиламинобензил)-индандиона-1,3. Желтооранжевые кристаллы, т. пл. 147—149° (разл.).

Найдено %: N4,34; 4,64. C₂₀H₂₁O₂N.

Вычислено %: N4,56.

2 - (α -пиперидилбензил)-индандион-1,3. Из 5 г бензалиндандиона и 3,1 мл пиперидина аналогично предыдущему получено 6,3 г (94%) желтого вещества. После кристаллизации из спирта т. пл. 162—164° (разл.).

Найдено %: N4,23. C₂₁H₂₁O₂N.

Вычислено %: N4,39.

Этиламинная соль фенилдиинданионилметана. К взвеси 5 г бензалиндандиона в 10 мл воды при перемешивании постепенно прибавляют 50% водного раствора этиламина до тех пор, пока весь бензалиндандион растворился, образуя интенсивно красный раствор. При стоянии из раствора начинают выделяться красные кристаллы. На другой день отделяют и промывают эфиром. Выход 4,6 г (92,4%) этиламинной соли фенилдиинданионилметана. Соль хорошо растворяется в воде, спирте и ацетоне, трудно — в эфире, бензоле, хлороформе.

Найдено $\%$: N5,96; 5,72. $C_{29}H_{30}O_4N_2$.

Вычислено $\%$: N5,95.

Подкислением раствора соли выделен фенилдииндандионилметан (IV) в виде желтоватых кристаллов с т. пл. 165—167°. Смесь его с чистым фенилдииндандионилметаном плавится без депрессии.

Натриевая соль фенилдииндандионилметана. 5 г бензалиндандиона обливают 15—20 мл 20% едкого натра и при помешивании нагревают до 70—80° до тех пор, пока бензалиндандион не превратился в интенсивно красное вещество. На другой день кристаллы отделяют и промывают смесью спирта с эфиром. Выход 4,5 г натриевой соли фенилдииндандионилметана. Соль хорошо растворяется в воде, немного в ацетоне и спирте, трудно в других органических растворителях. Подкислением водного раствора соли получается 3,6 г слегка желтоватого вещества с т. пл. 165—167°. После кристаллизации из хлороформа с добавлением эфира получено 3 г вещества с т. пл. 166—167°. Смесь его с чистым фенилдииндандионилметаном плавится без депрессии.

Дигидразон индандиона (VI) К взвеси 5 г бензалиндандиона в метаноле прибавляют по каплям гидрат гидразина до тех пор, пока весь бензалиндандион растворится с образованием краснокоричневого раствора, который при стоянии темнеет. Через некоторое время из темного раствора выкристаллизовывается желтосерое войлокообразное вещество. Выход 3 г. После кристаллизации из спирта т. пл. 184—186° (разл.).

Найдено $\%$: N31,52. $C_{12}H_{10}N_4$.

Вычислено $\%$: N32,20.

После повторной кристаллизации из спирта результаты анализа еще хуже: содержание азота уменьшается. При растворении дигидразона индандиона в кислотах образуется синевioletовый осадок.

При замене в предыдущем опыте бензалиндандиона на индандион получается тот же дигидразон индандиона.

Дибензальное производное. Дигидразон индандиона при обыкновенной температуре в метанольном растворе обрабатывают бензальдегидом и получают желтое кристаллическое вещество. Хорошо растворяется в ацетоне, хуже — в спирте. После кристаллизации из изопропилового спирта т. пл. 152—153° (разл.). В кислотах растворяется, образуя фиолетовый раствор.

Найдено $\%$: N15,59. $C_{23}H_{18}N_4$.

Вычислено $\%$: N15,94.

ВЫВОДЫ

Вторичные амины легко присоединяются к бензалиндандиону. При действии кислот или щелочей, а также при нагревании продукты присоединения легко распадаются обратно на составные части.

Первичные амины с бензалиндандионом образуют соответствующие соли фенилдииндандионилметана. Аналогичное превращение бензалиндандиона происходит и при действии щелочей.

Гидрат гидразина с бензалиндандионом дает дигидразон индандиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Howk, E. Little, S. Scott, G. Whitman*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1899 (1954).
2. *К. Вейганд*, Методы эксперимента в органической химии 1950, ч. II, 223, 598, 656.
3. *Fiesselman, Ribka*, Chem. Ber. **89**, 29 (1956).
4. *R. Baltzly, E. Lorz, P. Russel, F. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **77**, 624 (1955).
5. *Г. Я. Ванаг и А. К. Арен*, ЖОХ **27**, 1358 (1957).
6. *Г. Я. Ванаг и А. К. Арен*, Уч. зап. ЛГУ **14**, 41 (1957).
7. *D. Radulescu, V. Georgescu*, Zentrbl. 1926, I, 82.
8. *W. Wislicenus*, Kötze, Lieb. Ann. **252**, 75 (1889).
9. *W. Wislicenus*, Reitzenstein, Lieb. Ann. **277**, 365 (1893).
10. *Л. Залукав*, ЖОХ **26**, 3125 (1956).

SATURS — СОДЕРЖАНИЕ

	Lpp.
Предисловие	3
Priekšvārds	
Совещание по таутомерии β -дикетонов и их реакционной способности Konference par β -diketonu tautomeriju un reakcijas spēju.	4
<i>М. И. Кабачник.</i> Исследования в области таутомерии	9
Pētījumi par tautomeriju.	
<i>С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро.</i> Таутомерное равновесие кетонных и цис- и транс-энольных форм бета-ди-карбонильных соединений в растворах	29
Beta-dikarbonilsavienojumu keto un cis- un trans-enol- formu tautomērais līdzsvars šķīdumos.	
<i>С. Е. Якушкина, Н. В. Кислякова.</i> Влияние давления на кето-энольное равновесие β -дикарбонильных соединений	45
Spiediena ietekme uz β -dikarbonilsavienojumu keto-enol līdzsvaru.	
<i>А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктимирова.</i> О реакции эфиров фосфористой кислоты с хлорпроизводными β -дикетонов	57
Fosforskābes esteru reakcija ar β -diketonu chloratvasinājumiem.	
<i>Б. А. Арбузов, Н. П. Богоосцева.</i> Об аналогичном поведении галогидпроизводных β -дисульфонов и β -дикетонов в некоторых реакциях	67
β -disulfonu un β -diketonu halogenatvasinājumu analoga iedarbība dažās reakcijās.	
<i>М. М. Шемякин.</i> Новый метод изучения двойственной реакционной способности и таутомерии	73
Jauna divējādās reakcijas spējas un tautomerijas pētīšanas metode.	
<i>Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов.</i> О таутомерии и двойственной реакционной способности бензимидазолна	81
Benzimidazola tautomerija un divējādā reakcijas spēja.	
<i>О. Ф. Гинзбург.</i> О взаимодействии арилкарбинолов с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы	95
Arilkarbinolu iedarbība ar savienojumiem, kuros ir kustīgs ūdeņraža atoms.	
<i>Г. Я. Ванэг.</i> Работы рижских химиков в области β -дикетонов	109
Rīgas ķīmiķu darbi β -diketonu rindā.	
<i>Э. Ю. Гудриниеце.</i> Сульфирование β -дикетонов диоксансульфотриоксидом	123
β -diketonu sulfurēšana ar dioksansulfotrioksīdu.	
<i>В. Н. Зелмен.</i> Продукты бекмановской перегруппировки оксима 2-нитроиндандиона-1,3	129
2-nitroindandiona-1,3 oksīma Bekmana pārgrupēšanās produkti.	
<i>И. К. Коробицына, Ю. К. Юрьев, И. Г. Жуков.</i> Фуранидоны-3 в синтезе α -, β -, γ - дикетонов ряда фуранидина	135
Furanidoni-3 furanidina rindas α -, β -, γ -diketonu sintezēs	
<i>Л. С. Гейта.</i> Соединения с двумя геминальными индандионовыми группами в молекуле	147
Savienojumi ar divām geminalām indandiona grupām molekulā.	

	Lpp.
Л. П. Залукаев, Э. В. Ванаг. Нитрование фталонов и расщепление продуктов нитрования основаниями	153
Ftalonu nitrēšana un nitroproduktu sašķelšana ar bazēm.	
Э. Я. Дрейманис. Производные перинафтиндандиона	161
Perinaftindandiona atvasinājumi.	
О. Я. Нейланд. Иодониевые производные димедона	167
Dimedona jodonija atvasinājumi.	
А. К. Арен, Г. Я. Ванаг. Аминопроизводные 2-замещенных индан- дионов-1,3	173
2-Aizvietoto indandionu-1,3 aminoatvasinājumi.	
Г. Я. Ванаг, В. П. Ошкая. 4-Нитроиндандион-1,3	181
4-Nitroindandions-1,3.	
Краткий обзор научно-исследовательских работ Химического факуль- тета Латвийского Государственного Университета за период с 1944 по 1957 гг.	187
Iss pārskats par Latvijas Valsts Universitātes Ķīmijas fakultātes zi- nātniski-pētnieciskiem darbiem laikā no 1944.—1957. g.	
Л. Осипов, А. Иевиньш, А. Вайвадс. Феррит натрия	225
Natrija ferrīts.	
А. Д. Кешан, В. В. Хадорченко. Исследование системы $(\text{Cu}(\text{OH})_2—$ $—\text{H}_3\text{BO}_3—\text{H}_2\text{O}$	237
Pētījumi par sistemu $\text{Cu}(\text{OH})_2—\text{H}_3\text{BO}_3—\text{H}_2\text{O}$.	
А. Вейс, Я. Линаберг. Количественное определение купферона тетра- фенилборатом натрия	247
Kupferona kvantitatīva noteikšana ar tetrafenilbornatriju.	
М. Н. Нургалиева, Л. К. Лепинь. Сорбция соляной, серной и уксус- ной кислот на беззольном угле, покрытом пленкой металличе- ского серебра	251
Sāļsskābes, sērskābes un etiķskābes sorbcija uz bezpelnu ogles, kas pārklāta ar metaliskā sudraba plēvīti.	
М. Н. Нургалиева, Л. К. Лепинь. Взаимодействие активированного угля с солями серебра в зависимости от аниона соли. II.	259
Aktīvās ogles iedarbība ar sudraba sāļiem atkarībā no sāļš ani- ona. II.	
Ю. Р. Балодис, Э. В. Клявиньш, Л. К. Лепинь. Сопротивление пог- раничного слоя, электродный потенциал и коррозия алюминия в растворах хлорида алюминия	267
Robežslāņa pretestība, elektroda potenciāls un alumīnija korozija alumīnija chlorīda šķīdumos.	
А. Гроскауфманис, Л. Лепинь. Оптические свойства некоторых ос- новных хлоридов алюминия, полученных растворением металл- ческого алюминия в концентрированном водном растворе хлори- стого алюминия	275
Dažu alumīnija bazisko chlorīdu optiskās īpašības, kas iegūti šķī- dinot metalisku alumīniju koncentrētā alumīnija chlorīda ūdens šķīdumā.	
А. А. Исалидзе, Ю. Я. Эйдук, К. К. Лукстынь. Глухие цинковые глазури для строительной керамики	285
Miglinātas cinka būvkeramikas glazūras.	
Э. Ю. Гудринице, И. Э. Лиелбриедис. Сульфирование диоксисуль- фотриоксидом ароматических и гидроароматических соединений	291
Aromātisko un hidroaromātisko savienojumu sulfurēšana ar di- oksansulfotrioksīdu.	
Г. Я. Ванаг, А. К. Арен. Взаимодействие аминов с 2-бензалиндан- дином-1,3	297
Amīnu iedarbība ar 2-benzalindandionu-1,3.	

