

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԵՑԻՈ

Վ. Դ. Ազատյան (դիտ. բարձրագույն), Ս. Ն. Արարչյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Բաղդասյան (հմբարգել տեղափոխ), Վ. Մ. Քառապան, Ն. Ս. Հարություն, Մ. Բ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մկրտչյան (սպան. հմբարգել), Ն. Ն. Չարիկյան, Ս. Ն. Չարյանյան, Ջ. Վ. Գրիգորյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Амуджян, А. А. Аронн, В. Г. Африкян, С. А. Бурджанян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелли, А. Л. Миджоян (ответ. редактор), В. М. Таовани, Ј. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

ВФ 00914

Заказ 413

Изд. 1621

Тираж 650

Сдано в производство 3/ XI 1958 г. Подписано к печати 15/ I 1959 г.

Объем 8,25 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Абовяна, 124

В. П. Петросян

Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла

Сообщение I

Электрическая проводимость щелочных неорганических стекол в основном обусловлена смещением ионов лития, натрия или калия; поэтому определение высоты энергетических барьеров, которые приходится преодолевать указанным щелочным ионам, представляет как научный, так и практический интерес. Разрешение такой задачи поможет выяснить природу процессов, протекающих в стеклах в электрическом поле.

Для изучения природы диэлектрических потерь в стеклах в области высоких температур и частот Сканави [1] предлагает рассматривать щелочной ион, находящийся в поре, окруженной однородной средой с постоянной диэлектрической проницаемостью (поляризационная модель). С помощью такой модели он рассчитал энергию активации щелочных ионов в стекле при определенных размерах этой поры. Однако предложенная им поляризационная модель допускает существование в стеклах пор, превышающих по своему объему объемы атомов в сотни и тысячи раз, что мало вероятно.

Мюллер [2, 3] предложил новую модель для случая боратных стекол. Щелочной ион рассматривался им примыкающим к (BO_4) —тетраэдрам. Релаксационное движение осуществлялось перебросами щелочных ионов от одной грани тетраэдра к другой. Такая модель допускает ряд упрощений и не учитывает взаимодействия щелочного иона со своим окружением. Кроме того, она пригодна для случая боратных стекол с малой концентрацией щелочных ионов. Тем не менее, она ближе к реальной картине движения щелочных ионов в стекле, чем рассмотренная Сканави поляризационная модель.

Модель, предложенная Веребейчик и Оделевским [4] подобна модели Мюллера, но применима для случая алюмосиликатных стекол; в ней учитываются влияния ближайших атомов на щелочной ион. С помощью такой модели можно объяснить возникновение релаксационных максимумов на кривых температурной зависимости угла диэлектрических потерь в щелочных алюмосиликатных стеклах при частоте порядка 10^3 — 10^5 гц.

Таким образом, в настоящее время ряд исследований настоятельно требует создания такой модели, которая основывалась бы на структурных данных щелочных стекол и учитывала взаимодействия

частиц в стекле, причем метод расчета должен быть таким, чтобы его можно было бы применять к различным стеклам.

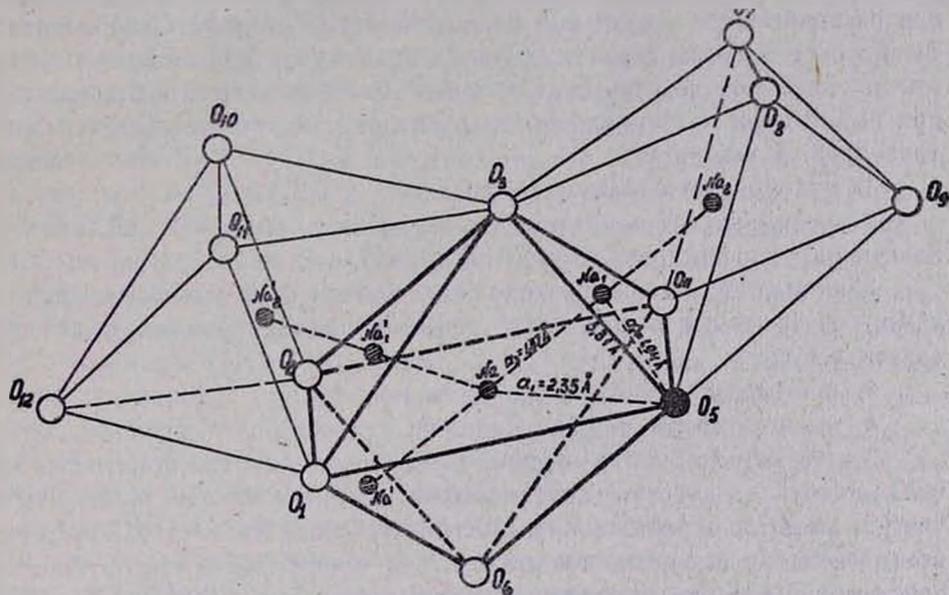
Структурная модель щелочных стекол

Известно, что при введении в стекло окислов щелочных металлов образуются разрывы связей катионов-стеклообразователей с атомами кислорода, структура стекла разрыхляется, что приводит к понижению температуры варки, ухудшению электрических свойств и изменению различных иных свойств стекла. Добавочный атом кислорода, вводимый в стекло щелочными окислами, соединяется с одним из атомов стеклообразователей, занимая положение свободной вершины тетраэдра. Другой связью такие атомы кислорода соединяются с щелочными ионами преимущественно ионной связью. Каждый щелочной ион будет создавать поле, взаимодействующее с полями всех близлежащих к нему ионов кислорода. Так как в стекле имеются различные атомы кислорода (соединяющиеся с двумя катионами-стеклообразователями и соединяющиеся с одним из катионов-стеклообразователей ковалентного характера связью и с ионом-модификатором ионной связью), то естественно было бы ожидать, что щелочной ион натрия отстоит на различных расстояниях от окружающих атомов кислорода. Именно такой факт наблюдается даже в кристаллическом метасиликате натрия. Тем не менее, из данных работ Уоррена, приведенных в книге Станворта [5] видно, что максимум кривой радиального распределения для расстояния Na—O определяется в интервале $2,2$ и $2,5\text{Å}$, а само это расстояние принимается равным в среднем $2,35\text{Å}$. Таким образом, если мы примем, что все атомы кислорода отстоят от данного щелочного иона натрия на расстоянии $2,35\text{Å}$, то мы допустим ошибку, не превышающую для данного расстояния величины $0,15\text{Å}$. Последнее обстоятельство не может существенно влиять на результаты наших вычислений.

Ионы-модификаторы в стекле занимают полости между кислородными полиэдрами. Очевидно, если мы возьмем двухкомпонентное щелочное стекло, то можно в некотором смысле допустить, что эти полости принимают определенную форму и размеры, ибо какой-то порядок в распределении частиц наблюдается в жидком состоянии. Действительно, рентгеноструктурный анализ стекла состава $20\text{ мол } \%$ Na_2O и $80\text{ мол } \%$ SiO_2 , проведенный Уорреном показал, что координационное число для иона Na по отношению к кислороду меняется не в широких пределах и в среднем оно равно 6. Это позволяет предполагать, что ион натрия, возможно, занимает центр некоторого искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся атомы кислорода, отстоящие от данного щелочного иона примерно на одинаковом расстоянии. Для упрощения расчетов мы предположим, что такой октаэдр является правильным. Конечно, мы тем самым приближаем представление о структуре стекла и соответствующих кристаллов.

В нашей модели не учитывается микронеоднородность структуры щелочных силикатных стекол [6], что будет осуществляться в дальнейшей работе, когда вопрос будет ставиться более широко—определение энергетических величин для щелочного иона с учетом сил взаимодействия частиц, расположенных в большой области стекла. Здесь же учитывается взаимодействие щелочного иона только со своими ближайшими соседями, атомами кислорода.

Ион натрия может попасть в окружение, когда среди 6 атомов кислорода будет находиться один одноионизированный ион кислорода, соединенный лишь с одним катионом-стеклообразователем. Такое положение щелочного иона мы называем узлом. На рисунке 1 представлено схематическое изображение нашей модели. На этом ри-



сунке значком O_5 обозначен ион кислорода, всеми остальными значками O_1 — атомы кислорода, связи которых насыщены двумя катионами стеклообразователями. Очевидно, если щелочной ион займет положение Na и Na_2 (см. рисунок), то он будет находиться в узле.

В стекле состава 20 мол. % Na_2O и 80% SiO_2 на каждый ион кислорода приходится 3,5 атома кислорода; в нашей модели на такой ион кислорода приходится лишь 3,2 атома кислорода. Таким образом, до средних концентраций (20 мол. % Na_2O) окислов щелочных металлов в стеклах наша модель вполне применима, тогда как с дальнейшим увеличением концентрации Na_2O вокруг каждого щелочного иона будут находиться более одного иона кислорода и модель будет нуждаться в переработке.

Если же щелочной ион окажется в таком окружении, что среди окружающих его атомов кислорода не будет ни одного иона кисло-

рода, то полость, создаваемая данными атомами кислорода, мы назовем междуузлем (ион натрия в положении Na_2 будет находиться в междуузле).

Таким образом, мы получили модель дипольного ионного релаксатора, с помощью которой можно попытаться объяснить ряд экспериментальных фактов.

Вычисление энергии связи щелочных ионов в стеклах

Энергию связи щелочного иона с данным окружением определим как энергию, которую необходимо затратить, чтобы удалить атомы кислорода от данного щелочного иона на бесконечно большое расстояние. Проведем расчет энергии связи щелочных ионов, когда они располагаются в узле и в междуузлии структурной сетки стекла. Вычисление энергии связи щелочного иона будем производить с учетом тех сил, которые рассматривались Гейзенбергом и Борном [7] при вычислении потенциальной энергии иона в ионных кристаллах типа NaCl , а именно:

1. кулоновского взаимодействия Me^+ и O^- .
2. взаимного отталкивания электронных оболочек щелочного иона и окружающих его атомов кислорода,
3. притяжения зарядов щелочного иона и иона кислорода диполями, создаваемыми в результате деформаций электронных оболочек частиц в стекле,
4. притяжения диполей диполями и
5. квази-упругой энергии диполей.

Таким образом, потенциальная энергия щелочного иона в стекле складывается из энергии кулоновского взаимодействия заряженных частиц, энергии отталкивания электронных оболочек частиц и энергии взаимодействия поляризационных сил без учета дезориентирующего действия теплового движения на взаимодействие диполей [8].

Если обозначить через r расстояние от щелочного иона до иона кислорода, то энергия связи иона натрия в узле окажется равной:

$$u = -\frac{e^2}{r} + \frac{be^2}{r^9} - \frac{eP_{0-}}{r^2} - \frac{5eP_0}{r^2} - \frac{2P_{\text{Na}}P_{0-}}{r^3} - \frac{10P_{\text{Na}}P_0}{r^3} + \frac{P_{0-}^2}{2\alpha_{0-}} + \frac{5P_0^2}{2\alpha_0} + \frac{P_{\text{Na}}^2}{2\alpha_{\text{Na}}}$$

где e — заряд иона, b — постоянная сил отталкивания электронных оболочек, P_{0-} , P_0 , P_{Na} — дипольные моменты иона кислорода, атома кислорода и иона натрия; α_{0-} , α_0 , α_{Na} — поляризуемости электронного смещения иона кислорода, атома кислорода и иона натрия.

Поляризуемости электронного смещения различных частиц в стекле (α_e) можно вычислить из данных ионной рефракции.

Станвортом [5] приводятся данные ионной рефракции, вычисленные Паулингом и Кордесом. Результаты вычислений α_e различ-

ных ионов из этих данных по формуле Лоренц-Лорентца приводятся в таблице 1.

Из этой таблицы видно, что поляризуемости катионов-стеклообразователей малы по сравнению с поляризуемостями ионов-модификаторов. Это объясняется тем, что связь между катионами и анионами, входящими в структурную сетку стекла, носит смешанный ионно-ковалентный характер [9]; размеры катионов-стеклообразователей ближе к их ионным, чем к атомным величинам.

В таблице 1 приводятся значения α_e атомов кислорода, соединяющихся с двумя катионами-стеклообразователями. Поляризуемости электронного смещения таких атомов кислорода в силикатных и фосфатных стеклах (O^{Si} и O^P) одинаковы, а в боратных стеклах α_e атомов кислорода O^B меньше, чем $\alpha_e O^{Si}$ и O^P . Возможно, что это обусловлено тем, что расстояние В—О ($1,39\text{\AA}$) меньше расстояния Si—О ($1,62\text{\AA}$) и Р—О ($1,55\text{\AA}$), а последние два расстояния почти одинаковы. Кроме того, по вычислениям Сана [10] энергия, приходящаяся на связь В—О в стеклообразном B_2O_3 , равна 119 ккал/моль, тогда как энергии, приходящиеся на связь Si—О в SiO_2 и Р—О в P_2O_5 , равны 106 ккал/моль и 111—88 ккал/моль соответственно. Усиление связи атома кислорода с стеклообразователем и уменьшение его размеров уменьшает способность данного атома кислорода к поляризации, поэтому α_e атома кислорода в боратных стеклах меньше α_e атома кислорода в силикатных и фосфатных стеклах.

Следует отличать поляризуемость электронного смещения атомов кислорода, соединяющихся с двумя катионами-стеклообразователями, от поляризуемости электронного смещения атомов кислорода, соединяющихся с одним катионом-стеклообразователем и одним ионом-модификатором.

В таблице 2 приводятся значения α_e атомов кислорода, которые соединяются одной связью с ионом свинца, другой — с атомом кремния, бора и фосфора.

Таблица 2

	O^{Si}, Pb	O^B, Pb	O^P, Pb
$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ см}^3$	1,92	1,59	1,47

Такое относительное изменение α_e указанных в таблице 2 атомов кислорода, по-видимому, обусловлено различной плотностью упаковки частиц в силикатных, боратных и фосфатных стеклах.

Таким образом, данные по α_e различных атомов или ионов в стекле с той или иной степенью точности можно определить из известных в литературе данных по ионной рефракции.

Из условия равновесия поляризационных сил

$$\frac{\partial u}{\partial P_{0-}} = \frac{\partial u}{\partial P_0} = \frac{\partial u}{\partial P_{Na}} = 0$$

найдем:

$$P_{Na} = \frac{\alpha_{Na} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} P_{0-}}{r^3} + \frac{10\alpha_{Na} P_0}{r^3};$$

$$P_{0-} = \frac{\alpha_{0-} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{0-} \cdot P_{Na}}{r^3}; \quad P_0 = \frac{\alpha_0 \cdot e}{r^2} - \frac{2\alpha_0 P_{Na}}{r^3}.$$

Решая три полученных уравнения, разлагая в ряд по степеням $1/r$ и пренебрегая степенями $1/r$ выше девятой, получим выражения для дипольных моментов в виде:

$$P_{Na} = \frac{\alpha_{Na} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^5} + \frac{4\alpha_{Na}^2 \cdot e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8};$$

$$P_{0-} = \frac{\alpha_{0-} \cdot e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} \cdot \alpha_{0-} \cdot e}{r^5} + \frac{4\alpha_{0-} \cdot \alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8};$$

$$P_0 = \frac{\alpha_0 e}{r^2} + \frac{2\alpha_{Na} \cdot \alpha_0 \cdot e}{r^5} + \frac{4\alpha_0 \cdot \alpha_{Na} e (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^8}.$$

Если полученные выражения для P_{Na} , P_{0-} и P_0 подставим в равенство для потенциальной энергии щелочного иона, то получим:

$$u = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0}{2r^4} e^2 - \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{r^7} e^2 + \frac{be^2}{r^9}.$$

Как видно из этого равенства, потенциальная энергия состоит из суммы двух составляющих:

$$u_1 = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0}{2r^4} e^2 - \frac{2\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0) e^2}{r^7}$$

и

$$u_2 = + \frac{be^2}{r^9}.$$

При малых r $u_2 > u_1$, при больших r $u_2 < u_1$. Следовательно, щелочной ион будет обладать при некотором $r = a_1$ (см. рис. 1) минимальной потенциальной энергией. Из условия равновесия сил, действующих на данный ион $\left(\frac{\partial u}{\partial r} = 0\right)$, найдем $"b"$, зная a_1

$$b = \frac{1}{9} a_1^8 + \frac{2}{9} (\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0) a_1^5 + \frac{14}{9} \alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0) a_1^2$$

тогда

$$u_0 = -\frac{e^2}{a_1} \left\{ \frac{8}{9} + \frac{5(\alpha_{Na} + \alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{18a_1^3} + \frac{14\alpha_{Na} (\alpha_{0-} + 5\alpha_0)}{9a_1^6} \right\}.$$

Вычисления показывают, что $u_{Li} = 182$ ккал/моль; $u_{Na} = 145$ ккал/моль и $u_K = 139$ ккал/моль. Из полученных результатов видно, что чем меньше по своим размерам щелочной ион, тем он сильнее связан с окружающими его атомами кислорода, что согласуется с данными по собственным частотам колебаний щелочных ионов относительно атомов кислорода [11, 12].

Проводя аналогичные рассуждения для случая расположения щелочного иона в междоузлии (в положении Na_2 на рис. 1) получим $u_{Li} = 33$ ккал/моль, $u_{Na} = 29$ ккал/моль. Понижение значения энергий связи щелочных ионов, расположенных в междоузлии объясняется тем, что между частицами действуют слабые поляризационные силы.

Таким образом, вычисление энергии связи показывает, что в стекле существуют два сорта щелочных ионов: слабосвязанные ионы, находящиеся в междоузлиях, и ионы с "достаточно прочной связью, расположенные в узлах структурной сетки стекла.

Армянский педагогический институт

им. Х. Абовяна

Поступило 10 VI 1958

ФНИИ при Армэлектростроительном заводе

им. В. И. Ленина

Վ. Պ. Պետրոսյան

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԻՈՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԸՍՏ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ՔԱՅԻՆ ՍՈՐԵԼԻ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու մ 1

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ըստ մինչ այժմ հղած մոդելների, ապակու մեջ իոնների էներգետիկ մեծությունների որոշելը կատարվում էր կամ [սխստ մոտավոր կերպով [1], կամ թե բորատային կամ ալյումասիլիկատային ապակիների մասնավոր դեպքերի համար [2, 4]:

Ներկա աշխատանքում ալկալիական իոնի կապի էներգիայի հաշվումը կատարվում է նլնելով ապակու կառուցվածքային մոդելից:

Ապակու մոդելի մեջ մասնիկների դասավորումը կատարված է 20 մոլ % Na_2O և 80% SiO_2 -ի ապակու՝ Ուորրենի կատարած [5] ռենտգենա-կառուցվածքային անալիզի տվյալների համաձայն:

Հաշվումների արդյունքը ցույց տվեց, որ ապակու մեջ կան երկու տեսակի մոդիֆիկատոր-իոններ՝ թույլ կապված իոններ, որոնք գտնվում են ապակու ցանցի միջհանգույցներում, և անշարժ իոններ, որոնք գտնվում են ապակու ցանցի հանգույցներում:

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Сканави, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, ГЭИ, Москва—Ленинград, 1952.
2. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 1556 (1955).
3. Р. Л. Мюллер, ЖТФ, 25, 236 (1955).
4. Н. М. Вербейчик и В. И. Оделевский, ЖТФ, 26, 1704 (1956).
5. J. E. Stanworth, Physical Properties of Glass. Oxford, 1950.
6. Е. А. Порай-Кошиц, Сб. „Строение стекла“ АН СССР, Москва, 1955.
7. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Москва—Ленинград, 1946.
8. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, АН СССР, Москва, 1955.
9. А. С. Smekal, J. Soc. Glass Techn. 35, 411 (1951).
10. К. Н. Суп, J. Am. Cer. Soc. 30, 277 (1947).
11. Е. Ф. Гросс, В. А. Колесова, Сб. „Строение стекла“, АН СССР, Москва, 1950.
12. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 315 (1957).

К. В. Хармандарян и М. А. Матвеев

О получении стеклянного волокна из туфовых песков Армении

В ряду искусственных и синтетических волокон, вырабатываемых в настоящее время в нашей стране, стеклянное волокно занимает особое место. Стеклянное волокно и изделия из него обладают незначительным объемным весом, низким коэффициентом теплопроводности, высоким коэффициентом звукопоглощения, вибростойкостью, высокой химической стойкостью, а волокно, полученное из кварца, специальных термостойких составов стекла, из горных пород, обладает исключительно высокой огнестойкостью. Из стеклянных нитей, скрученных из отдельных волокон, ткнут стеклянные ткани, ленты, которые широко используются для целей электрической изоляции. К достоинствам стекловолоконистой изоляции относятся высокая нагревостойкость и малая гигроскопичность. Кроме того, стеклянные волокна обладают большой механической прочностью и лучшими электрическими свойствами, чем асбестовые, хлопчатобумажные и шелковые волокна. Вследствие этого стекловолоконистую изоляцию применяют в электрических машинах и аппаратах, работающих в наиболее трудных эксплуатационных условиях (при высокой температуре, большой влажности и т. п.) [1,2].

Многообразие ценных свойств, сравнительная дешевизна и почти повсеместная распространенность сырья, из которого производится стекло для выработки волокна, должны обуславливать быстрое развитие производства изделий из стеклянного волокна.

В ближайшее время в Армянской ССР намечается строительство завода электроизоляционного стекловолокна; поэтому стеклянное волокно, полученное из туфовых песков, безграничными запасами которых обладает Армения, представляет большой научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

1. Получение стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения

Нами исследовалась возможность получения стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения (Приереванский район). Химический состав этого песка приведен в таблице 1

Из измельченного в вибромельнице туфового песка (после 30 мин. помола песок проходил через сито с 6400 отв/см^2 почти без остатка) варилось стекло. Варка стекла производилась в керосиновой печи при

температуре 1500°C с 4-часовой выдержкой. Стекло получилось равномерно сваренное, полностью дегазированное, темно-бурого цвета.

Таблица 1

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O (100°C)	ппп
61,91	0,55	16,35	3,60	0,02	4,92	1,98	4,72	2,61	1,03	2,66

Важным фактором, определяющим возможность формирования волокна из стекла является температура максимальной кристаллизации [3], которая определялась в ранее проведенных нами работах и для нашего стекла находится в пределах от 1150 до 1200°C [4].

Для определения возможности формирования волокна из полученного стекла нами были опробованы фильерный способ — один из старых способов получения стеклянного волокна, и штабиковый способ [5].

При вытятивании фильерным способом возникли некоторые трудности вследствие тугоплавкости туфового стекла. Поэтому формирование волокна производилось при максимально возможной высокой температуре—1450°. При этой температуре удалось получить тонкие стеклянные волокна диаметром 10—25 мк.

Штабиковый способ получения стеклянного волокна заключается в том, что из разогретого конца штабиков—стеклянных стержней образуются капли стекла, падающие под влиянием своего веса вниз и влекущие за собой элементарные нити. Этот способ позволяет изготавливать цветное, кварцевое и, самое главное, тугоплавкое стекловолокно, к которому следует отнести и стекловолокно, полученное из туфового песка. Диаметр полученного таким образом стеклянного волокна 40—50 мк.

Средняя величина диаметра стеклянного волокна, полученного из туфового песка, была измерена при помощи микроскопа с окуляр-микрометром.

Ниже представлены сравнительные данные средней величины диаметров волокон различных материалов, в том числе и стеклянного волокна, полученного из туфового песка.

Таблица 2

Наименование материала	Толщина волокна в мк
Хлопок	20—48
Лен	11—120
Шерсть	15—60
Стекловолокно, полученное из туфового песка	10—50

2. Химическая устойчивость стеклянного волокна

Определение химической устойчивости стеклянного волокна имеет большое практическое значение, поскольку стеклоткани имеют широкое распространение в химической промышленности.

В научно-исследовательском институте стекловолокна разработан метод определения химической устойчивости волокна к воздействию различных химических реагентов, причем навеска всегда соответствует поверхности волокна в 5000 см^2 . Постоянство поверхности является важным условием точности опыта, так как с изменением поверхности изменяется и растворимость стекла.

Навеска обрабатывалась в течение 3-х часов при кипении 250 мл соответствующего реагента в конической колбе емкостью 0,5 л, соединенной с обратным холодильником. Перед каждой серией испытаний проводился глухой опыт и в результаты определения химической устойчивости волокна вносились соответствующие поправки на растворимость самой аппаратуры. Химическая устойчивость стеклянного волокна по отношению к различным средам определялась в основном по потере в весе. При обработке волокна водой определялся также сухой остаток и оттитровывалась щелочь, перешедшая из стекла в раствор.

Большой практический и теоретический интерес представляют работы о зависимости химической устойчивости стéклянного волокна от его диаметра. Зак и Манько [6] определяли химическую устойчивость волокна бесщелочного состава диаметром в 6 и 100 мк при воздействии воды. Из полученных данных авторами был сделан вывод, что химическая устойчивость волокна не зависит от его диаметра, т. е. физико-химические процессы, происходящие при воздействии агрессивных веществ на тонкое волокно, те же, что и при обработке массивного стекла, и никаких качественных изменений при переходе от массивного стекла к тонким волокнам не происходит. Такой вывод подтверждает неизменяемость структуры стекла при вытягивании из него тонких волокон. Если бы, как предполагают некоторые авторы [7], тонкое волокно имело более плотный поверхностный слой, то его химическая устойчивость изменялась бы с изменением диаметра волокна.

Химическая устойчивость стеклянного волокна, полученного из туфового песка Аванского месторождения, определялась по описанной выше методике при воздействии воды, кислоты и щелочи.

Влияние воды

Устойчивость волокна к воде определялась обработкой его 250 мл воды в продолжение 3-х часов при кипении. Выщелачиваемость стеклянного волокна вычислялась по формуле:

$$L = (c - v) \cdot 5 \cdot 0,00031,$$

где c — среднее затраченное количество мл 0,01н. HCl на 50 мл р-ра после обработки; v — среднее затраченное количество мл 0,01н HCl при глухом опыте (тоже на 50 мл р-ра после обработки); 0,00031 — титр 0,01н. HCl, выраженный в г Na_2O .

Результаты приведены в таблице 3.

Приведенные данные показывают, что растворимость стеклянного волокна, полученного из туфового песка, в воде весьма незначительна и не зависит от его диаметра. Высокая устойчивость волокна к воде при температуре кипения дает основание предполагать, что при обработке на холоду оно будет растворяться совсем мало.

Таблица 3

Диаметр волокна в мк	Вес 5000 см ³ в г	<i>a</i>	<i>c</i>	Na ₂ O в мг	Сухой остаток в мг	Общая выщелачиваемость на 1 мг/дм ³
25	6,94	0,92	10,82	15,35	38,5	0,77
40	10,94	0,92	11,20	15,93	37,5	0,75

При сравнении полученных данных с выщелачиваемостью волокна бесщелочного состава [6] замечаем, что волокно из туфового песка в воде растворяется несколько больше. При одинаковых условиях обработки выщелачиваемость волокна бесщелочного состава — 0,412 мг/дм³, волокна из туфового песка — 0,77 мг/дм³.

Химический анализ раствора после обработки волокна бесщелочного состава показывает, что при воздействии кипящей воды незначительно, но равномерно растворяется большинство компонентов стекла, за исключением Na₂O, растворимость которого несколько выше растворимости других компонентов [7]. Повышенную выщелачиваемость стеклянного волокна из туфового песка, по-видимому, следует объяснить содержанием Na₂O — 4,72% против 1,75% в волокне бесщелочного состава. Сказанное подтверждается сопоставлением данных анализа фильтрата после выщелачивания (табл. 4).

Таблица 4

Наименование стекловолокна	% Na ₂ O в стекле	Количество Na ₂ O в фильтрате		
		в мг	в % к навеске	в % к содержанию Na ₂ O в стекле
Из туфового стекла	4,72	15,35	0,20	4,7
Бесщелочного состава	1,75	1,70	0,094	5,4

Влияние кислоты

Химическая устойчивость определялась по описанной выше методике — волокно обрабатывалось 0,1н. и 2н. растворами H₂SO₄ при кипении.

В таблице 5 представлены полученные результаты.

Как показывают данные (табл. 5), влияние кислоты сказывается иначе. Так как все составляющие стекла (кроме SiO₂) могут растворяться в кислотах, химическая устойчивость волокна к воздействию кислоты значительно меньше.

Таблица 5

Время обработки в мин.	Концентрация H_2SO_4	Потеря в весе		
		в мг	в мг/дм ²	в % к навеске
60	0,1н.	140,6	2,81	2,0
120	0,1н.	210,0	4,50	3,0
180	0,1н.	242,0	4,84	3,5
60	2н.	388,6	7,77	5,6
120	2н.	448,6	8,97	6,4
180	2н.	532,0	10,64	7,7

Диаметр волокна 25 мк, навеска 6,94 г, поверхность 5000 см²

Влияние щелочи

Результаты определения химической устойчивости стекловолокна из туфового песка при обработке 0,1н. раствором NaOH при кипении в течение различного времени приведены в таблице 6.

Таблица 6

Время обработки в мин.	Потеря в весе		
	в мг	в мг/дм ²	в % к навеске
60	196,0	3,92	2,8
120	290,0	5,80	4,14
180	300,0	6,00	4,3

Диаметр волокна 25 мк, навеска 6,94 г, поверхность 5000 см².

Растворимость волокна в щелочах несколько большая, чем в кислотах, чего и следовало ожидать, так как в щелочах могут растворяться почти все компоненты стекла, в том числе и кремнекислота.

На рисунке 1 приводятся кривые растворимости полученного нами стекловолокна в различных агрессивных средах.

3. Механическая прочность

Серьезным недостатком стекловолоконного является его недостаточная эластичность, малое сопротивление изгибу и кручению. Ломкость обычного стекла в некоторой степени сохраняется и в тонких волокнах.

Эластичность стекловолоконного определялась нами по методу, в основу которого положено определение предельного изгиба, который выдерживает стеклянная нить не ломаясь. Для этой цели был собран прибор, изображенный на рисунке 2. Стеклянный цилиндр (1) с нижним тубусом (2), на который надета резиновая трубка с зажимом Мора, наполняется водой, на поверхности которой свободно плавает поплавочек (3). Выпуская воду из цилиндра с желаемой скоростью, поплавок плавно спускается. Стеклянная нить в виде петли при помо-

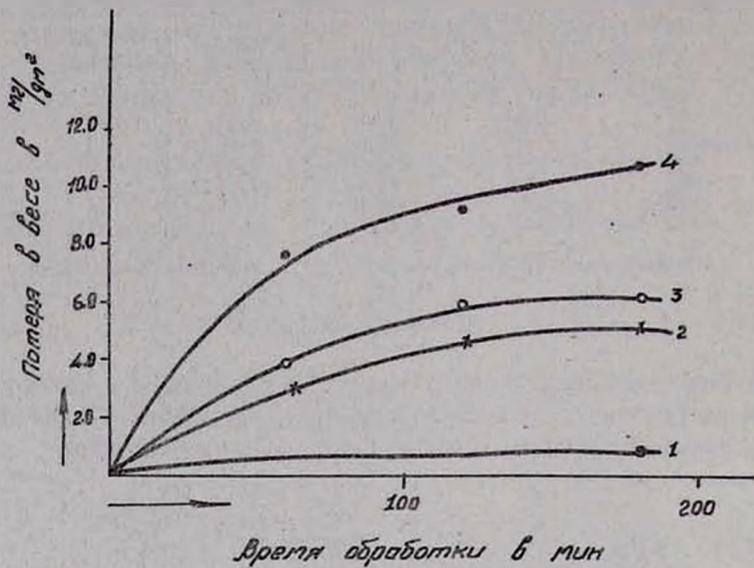


Рис. 1. 1—в воде, 2—в растворе 0,1н H_2SO_4 , 3—в растворе 0,1н $NaOH$, 4— в растворе 2н H_2SO_4

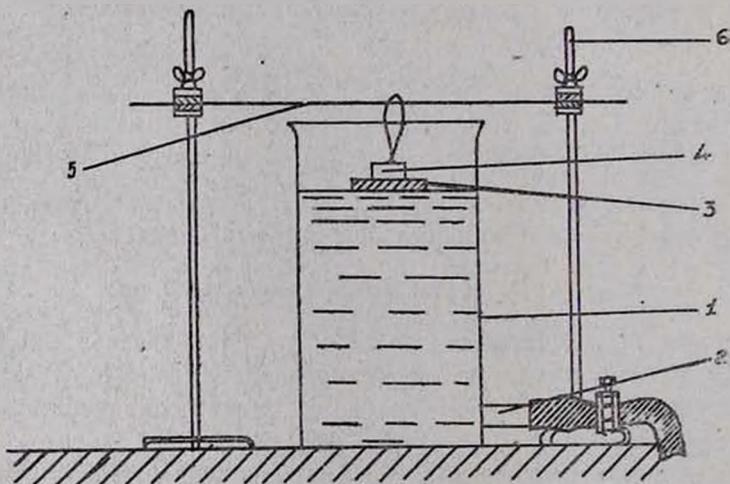


Рис. 2.

ши Менделеевской замазки прикрепляется к держателю (4), держатель с нитью ставится на поплавок, а через петлю пропускается металлическая проволока требуемого диаметра (5), укрепленная на штативах (6). Плавно опуская поплавок, опускается также и держатель со стеклянной нитью, которая в некотором положении свободно висит на металлической проволоке. Вес держателя должен быть подобран таким образом, чтобы он был меньше разрывной силы стеклянной нити и достаточным для ее натяжения. Если стеклянная нить с держателем висит на проволоке не ломаясь, то она выдерживает изгиб, соответствующий диаметру проволоки. Имея набор проволочек разного диаметра, на которые подвешивается нить, мы устанавливаем на проволоке какого диаметра стекло—нить не висит свободно, а ломается. Поскольку вес держателя и длина нити остаются постоянными, а нить облегает проволоку, то предельный диаметр проволоки, на которой висит стеклянная нить не ломаясь, определяет ее эластичность. В таблице 7 приведены экспериментальные данные.

Таблица 7.

Диаметр волокна в $\mu\text{м}$	Диаметр проволоки в мм				
	0,09	0,17	0,33	0,45	0,55
15	н н	в в			
25		н н	в в		
50				н н	в в

* н—не выдерживает,
в—выдерживает

Как показывают данные таблицы, более толстые нити можно изгибать лишь вокруг проволоки значительно большего диаметра. С уменьшением диаметра волокна эластичность значительно растет, однако ломкость сохраняется и при самых тонких волокнах. Зависимость гибкости стеклянного волокна от его диаметра можно выразить графически, если отложить по оси ординат обратные величины диаметра петли волокна, а по оси абсцисс—величину его диаметра. Из рисунка 3 видно, что с уменьшением диаметра элементарного стекловолокна значительно возрастает его гибкость.

Значение величины допустимого радиуса изгиба волокна в зависимости от его диаметра имеет большое практическое значение, в частности для технологии наложения стеклянной волокнистой изоляции на проводники [8].

Прочность стекловолокна, полученного из туфового песка, на разрыв определялась по нагрузке, которую выдерживает волокно не ломаясь. Результаты определения приведены в таблице 8, где даны средние величины, полученные в результате нескольких измерений.

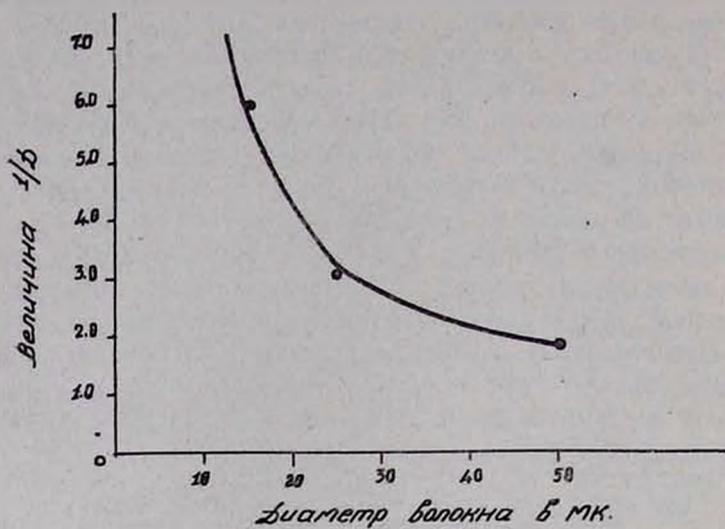


Рис. 3.

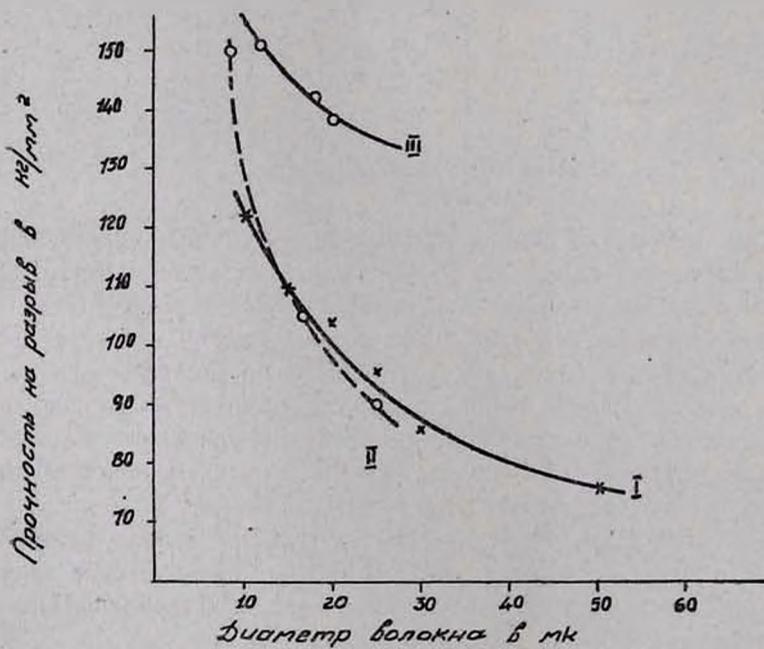


Рис. 4.

Таблица 8

Диаметр воло- на в мк	Прочность на разрыв. в г	Предел проч- ности в кг/мм ²
10	9,5	121,8
15	18,5	109,0
20	33,6	105,0
25	47,2	95,8
30	60,5	85,6
50	145,0	76,4

На рисунке 4 графически изображены кривыми 1, 2 и 3 результаты измерения предела прочности волокон различного диаметра, вытянутых из туфового песка—1, из стекла извещково-натриевого состава—2 и боросиликатного—3. Данные для построения кривых 2 и 3 взяты из литературы [8, 9].

Как видно из этого рисунка, кривые 1 и 2 лежат ниже кривой 3. Прочность волокна из боросиликатного стекла значительно выше; прочность полученного нами стекловолкна примерно такая же, как у волокна из стекла известково-натриевого состава. Следует также отметить, что кривые отличаются друг от друга и характером зависимости прочности от диаметра. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что прочность стекловолкна зависит от состава стекла, из которого оно вырабатывается и стекловолкно, полученное из туфового песка по своей прочности не уступает прочности волокон, которые нашли широкое промышленное применение.

4. Электрические свойства

Для целей электрической изоляции весьма важное значение имеют следующие электрические характеристики волокон и изделий из них: удельное объемное сопротивление ρ_v , диэлектрическая проницаемость ϵ , угол диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и электрическая прочность $E_{\text{пр}}$.

Для определения электрических характеристик стекловолкна применялись образцы в виде дисков, изготовленные путем его размельчения, прессовки и обжига при температуре 1000°C. Удельное объемное сопротивление определялось методом зарядки конденсатора при помощи баллистического гальванометра с баллистической постоянной $C_b = 1,8 \cdot 10^{-9}$ кв/мм. Испытания производились при напряжении 300 вольт постоянного тока, при температуре окружающей среды 20° и относительной влажности 65%. Электродами служила фольга, притертая тонким слоем трансформаторного масла.

Средняя величина удельного объемного сопротивления для трех образцов стекловолкна из туфового песка Аванского месторож-
Известия XI, 6—2

дения составляет $\rho_v = 0,14 \cdot 10^{14}$ ом.см Результаты измерений приведены в таблице 9.

Таблица 9

Толщина образца в см d	Площадь электрода в см ²	ρ_v в ом.см
0,45	2,4	$0,133,10^{14}$
0,5	2,44	$0,174,10^{14}$
0,55	2,44	$0,118,10^{14}$

Электрическая прочность определялась при напряжении переменного тока частоты 50гц. от источника напряжения ИОМ 100/100 на тех же образцах, что и удельное сопротивление. Однако, так как до пробоя имело место поверхностное перекрытие как в воздушной среде, так и в трансформаторном масле, $E_{пр}$ не была определена. Перекрытие происходило до напряженности 5 кв/мм. Ввиду отсутствия соответствующих образцов не были определены значения $tg\delta$ и диэлектрической проницаемости.

По величине удельного объемного сопротивления стекловолокно из туфового песка представляет большой интерес для электроизоляционных целей; однако в дальнейшем нужно произвести тщательное исследование электрических свойств и их зависимости от различных факторов, главным образом от температуры и влажности.

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность доктору техн. наук М. С. Аслановой (ВНИИСВ) за оказанную помощь в получении стекловолокна.

В ы в о д ы

1. Исследована и доказана возможность получения стеклянного волокна из туфового песка Аванского месторождения.

2. Изучена химическая стойкость, а также механические и электрические свойства полученного стекловолокна. Температура формирования туфового стекловолокна должна быть не менее 1450° .

3. Химическая устойчивость туфового стекловолокна по отношению к воде, серной кислоте и едкому натру не зависит от диаметра волокна. Туфовое стекловолокно обладает высокой устойчивостью к действию кипящей воды. Его устойчивость по отношению к щелочам меньше, чем к кислотам.

4. Предел прочности на разрыв у туфового стекловолокна не ниже прочности стекловолокна известково-натриевого состава, получившего промышленное применение.

5. Туфовое стекловолокно по своему электрическому сопротивлению несомненно представляет практический интерес в качестве электроизолятора.

Ք. Վ. Խարմանգարյան և Մ. Ա. Մատվենկ

ԱՊԱԿՅԱ ՄԱՆՐԱԹԵԼԵՐԻ ՍՏՈՑՈՒՄԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏՈՒՖԱՅԻՆ ԱՎԱԶՆԵՐԻՑ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված և սպացուցված է, որ Ավանի տուֆային ավազից հնարավոր է ստանալ ապակյա մանրաթելեր, ընդ որում տպակու եփվելը պահանջում է ոչ պակաս քան 1500°C և 4 ժամ տեղոթյուն: Ստացված ապակուց կարելի է ձգել մանրաթելեր, քանի որ բյուրեղացման ջերմաստիճանի վերին սահմանը բավականին ցածր է արև ջերմաստիճանից, որի ժամանակ կարելի է ձգել մանրաթելերը:

Ապակյա մանրաթելերի ձևավորման ջերմաստիճանը պետք է 1450° -ից ցածր չլինի: Տուֆային ապակյա մանրաթելերը կարելի է ստանալ 10—50 մկ տրամագծով:

Ուսումնասիրված է տուֆային ապակյա մանրաթելերի քիմիական կալույնությունը ջրի, ծծմբական թթվի և հիմքերի նկատմամբ և ցուլց է տրված, որ արև կախում չունի մանրաթելերի տրամագծից, որը և համաձայնում է դրակսնություն մեջ եղած տվյալներին:

Տուֆային ապակյա մանրաթելերն ունեն բարձր կալույնություն ջրի նկատմամբ, նույնիսկ նրա եռման ջերմաստիճանում, և ավելի պակաս՝ թթուների և հիմքերի նկատմամբ. ըստ որում քիմիական կալույնությունը հիմքերի նկատմամբ ավելի պակաս է, քան թթուների նկատմամբ, որը և սպասելի է, քանի որ հիմքերում կարող են լուծվել ապակու բոլոր բաղկացուցիչ մասերը, որոնց թվում և սիլիկաթթուն (SiO_2):

Տուֆային ապակյա մանրաթելերի մեխանիկական կալույնության որոշումը ցուլց տվեց, որ նրանց առանձգականությունը զգալիորեն մեծանում է տրամագծի փոքրանալով, սակայն կոտրվելու հատկությունը պահպանվում է անգամ ամենաբարակ մանրաթելերի դեպքում:

Տուֆային ապակյա մանրաթելերի կալույնությունը կտրվելու նկատմամբ պակաս չէ կալցիում-նատրիումական բաղադրություն ունեցող ապակու մանրաթելերից, որը արտադրական կիրառություն ունի:

Տուֆային ապակու մանրաթելն իր էլեկտրական դիմադրողականությամբ $\rho_v = 0,1 \pm 10^{14}$ մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում էլեկտրամեկուսացման նպատակների համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Богородский, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев, Электротехнические материалы. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1955.
2. В. А. Рябов, Н. А. Шелудяков, Стеклоанное волокно и его применение в строительстве. Информационное сообщение, 1956.
3. М. С. Асланова, С. З. Эдв.нштэйи, Влияние борного ангидрида на кристаллизацию и вязкость бесшелочных стекол. Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, сб. 3. Москва, 1952.
4. К. В. Хармандарян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ IX, 10, 13 (1956).

5. *И. И. Китайгородский*, Технология стекла. Москва, Гостехиздат, 1954.
6. *А. Ф. Зак, Ю. П. Манько*. Химическая устойчивость и прочность стекловолокна при воздействии агрессивных сред. Сб. научно-исследовательских работ ВНИИСВ, вып. 2, Москва, 1952.
7. *М. А. Бвзбородов, В. Б. Раилау*, Заводская лаборатория XIV, 182 (1941).
8. *М. Г. Черняк, С. Ф. Пяткин*. Стекловолокно диаметром в 3—4 мк и некоторые свойства изделий из него. Сб. научно-исследовательских работ ВНИИСВ, вып. 2, Москва, 1952.
9. *А. Ф. Зак, Ю. П. Манько*, Прочность волокна из простейших стеклообразующих соединений. Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, сб. 3, Москва, 1952.

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена

Наиболее распространенный и не утративший до настоящего времени своего значения метод колориметрического определения рения основан на образовании окрашенного рений-роданидного комплексного соединения [1]. Полуэктовым [2] разработан отличающийся высокой чувствительностью непрямой, каталитический метод колориметрического определения рения. В обоих случаях молибден мешает определению и его следует предварительно отделить.

Известны различные методы отделения рения от молибдена. Они основаны на 1) летучести семивалентного рения, 2) осаждении молибдена органическими и неорганическими реагентами, 3) экстрагировании соединений молибдена или рения органическими растворителями, 4) хроматографическом разделении.

Почти все перечисленные методы кропотливы, длительны и не всегда обеспечивают полноту разделения. Наилучшие результаты достигаются методом Гофмана и Ленделя [3]. Однако многократное экстрагирование роданидного комплекса молибдена и применение металлической ртути в качестве восстановителя сильно ограничивает применение этого метода в массовой работе.

Для отделения основной массы молибдена при разложении молибденовых минералов применяют спекание с окисью кальция. В результате этого образуется малорастворимый молибдат кальция, который при выщелачивании спека частично переходит в раствор вместе с рением. В полученном растворе можно непосредственно определить рений без предварительного отделения молибдена, так как молибден-роданидное комплексное соединение в растворах с высокой кислотностью выцветает [4].

При низком содержании рения (менее 0,005%) возникает необходимость концентрирования испытуемого раствора, что достигается экстракцией рения из водного раствора органическими растворителями. В последнем случае вместе с рением в слой органического растворителя переходит и роданидный комплекс молибдена, окрашивая его в характерный для молибден-роданидного комплекса цвет и по этой причине молибден следует предварительно отделить.

Таким образом, в зависимости от содержания рения, колориметрическое определение его роданидным методом осуществляется: 1) в водном растворе, в присутствии молибдена, 2) в органическом растворителе, после отделения молибдена.

Возможности и пределы применимости этих двух вариантов определения рения в литературе достаточно детально не описаны и по этой причине мы сочли необходимым как изучить условия колориметрического определения рения в водном растворе без предварительного отделения молибдена, так и попробовать упростить методику определения рения и молибдена в том случае, когда это становится неизбежным.

Определение рения в водном растворе в присутствии молибдена

Окрашенные роданидные соединения молибдена и рения образуются в аналогичных условиях, при добавлении роданида и восстановителя.

Для выяснения возможностей определения одного из них в присутствии другого, нами были получены кривые светопоглощения этих соединений. На рисунках 1 и 2 приведены результаты измерений оптической плотности роданидных соединений рения и молибдена с различными светофильтрами на фотометре Пульфриха-Цейса. Концентрация рения и молибдена соответственно составляла $4,3 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ мол/л, концентрация ионов $[\text{SCN}^-] = 0,16$ мол/л*, а кислотность 2 мол/л по отношению к соляной кислоте. В качестве восстановителя применялся 35%-ный раствор двуххлористого олова в соляной кислоте 1:1, в количестве 1 мл на 25 мл общего объема.

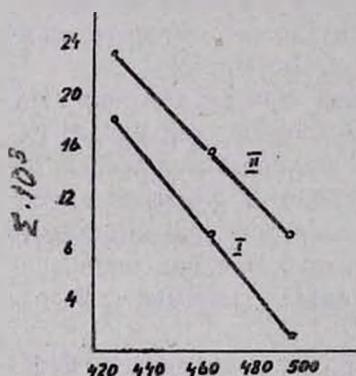


Рис. 1. Зависимость светопоглощения роданидного соединения рения от длины волны (в нм): I—при концентрации $\text{HCl}=2,0\text{н}$; II—при концентрации $\text{HCl}=5,0\text{н}$.

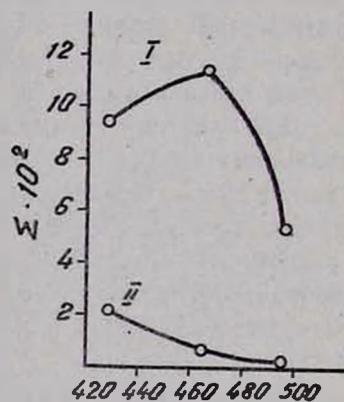


Рис. 2. Зависимость светопоглощения роданидного соединения молибдена от длины волны (в нм): I—при концентрации $\text{HCl}=2,0\text{н}$; 2—при концентрации $\text{HCl}=5,0\text{н}$.

* Более высокие концентрации роданида не применялись, так как в растворах с повышенной кислотностью роданистоводородная кислота разлагается с выделением желтого кристаллического осадка пертиоцианстоводородной кислоты [5]:



Условия, рекомендуемые в различных прописях для колориметрического определения рения и молибдена, предусматривают присутствие некоторого количества трехвалентного железа. Поэтому к испытуемым растворам рения и молибдена добавлялось 0,5 мл 6%-ного раствора хлорида трехвалентного железа.

Для удобства сравнения все результаты отнесены к 1 г-иону рения или молибдена в 1 л и к толщине слоя 1 см, т. е. оптическая плотность дана в виде молярных коэффициентов светопоглощения.

На основании полученных данных можно прийти к выводу, что наибольшая разница в молярных коэффициентах светопоглощения наблюдается при $\lambda=428$ м μ , а в области более длинных волн разница уменьшается. При $\lambda=428$ м μ отношение значений Σ составляет: $\Sigma_{\text{Re}} : \Sigma_{\text{Mo}} = 18600 : 930 = 20$ раз. Тем не менее в указанных условиях присутствии молибдена заметно отразится на точности колориметрического определения рения.

Известно также, что молибден-роданидный комплекс быстро выцветает в растворе с высокой кислотностью. Поэтому кривые светопоглощения роданидных соединений рения и молибдена были получены и при 5 н. концентрации соляной кислоты (см. кривую 2 на рис. 1 и 2). Из приведенных кривых видно, что повышение концентрации соляной кислоты до 5 н. резко меняет оптическую плотность исследуемого раствора молибден-роданидного комплексного соединения и кривая светопоглощения приобретает другой вид. Характерный для молибдена максимум при 465 м μ исчезает, а величина молярного коэффициента светопоглощения в указанной области спектра снижается в 10 раз.

В области 428 м μ светопоглощение молибденроданидного соединения уменьшается примерно в 5 раз (Σ_{Mo} в 5 н. соляной кислоте = 200). Одновременно наблюдается некоторое повышение молярного коэффициента погашения для роданидного соединения рения (Σ_{Re} при 5 н. соляной кислоте = 24000). Вследствие этого разница в светопоглощении для двух рассматриваемых окрашенных соединений увеличивается: $\Sigma_{\text{Re}} : \Sigma_{\text{Mo}} = 24000 : 200 = 120$ раз, что следовательно, позволит определять роданидным методом рений, в присутствии заметно превосходящих его количеств молибдена.

В связи с этим необходимо было выяснить также и устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени при высокой кислотности испытуемого раствора. Для этого измерение оптической плотности растворов, содержащих указанные окрашенные соединения, повторялось через каждые 10 минут. Полученные таким путем данные приведены на рисунке 3 (кривая 2) и говорят о том, что процесс выцветания молибден роданидного комплекса заканчивается через 10 минут, после чего оптическая плотность указанного раствора изменению не подвергается.

В отличие от молибдена, раствор ренийроданидного комплексного соединения сохраняет постоянной свою оптическую плотность (кривая I на рис. 3).

В описанных опытах были взяты сравнительно небольшие количества молибдена (100 γ). Поэтому выцветание окрашенного роданидного соединения молибдена было исследовано в зависимости от его концентрации (см. рис. 4). При этом оказалось, что во всех случаях оптическая плотность раствора молибденроданидного комплексного соединения через 10 минут приобретает постоянное значение.

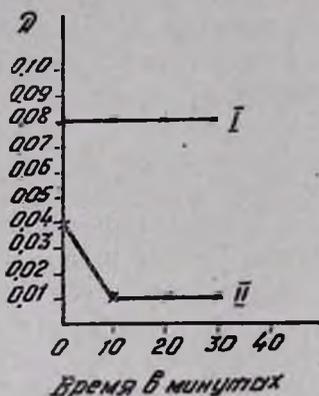


Рис. 3. Устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени; I—оптическая плотность раствора рений-роданидного комплекса; II—оптическая плотность раствора молибден-роданидного комплекса.

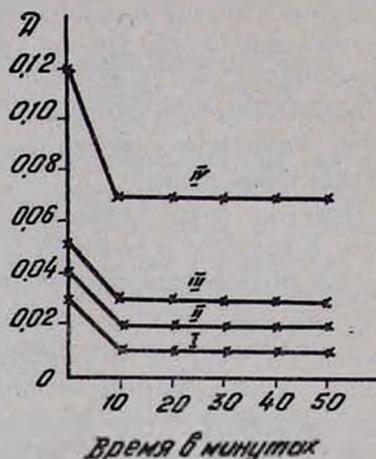


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора молибден-роданидного комплекса во времени: I—100 γ молибдена в 25 мл, II—125 γ молибдена в 25 мл, III—150 γ молибдена в 25 мл, IV—200 γ молибдена в 25 мл.

Однако пренебречь этой величиной оптической плотности можно лишь в первом случае (100 γ), ибо она соответствует оптической плотности не содержащего молибден контрольного раствора. Во всех остальных случаях растворы, содержащие молибден-роданидное соединение, сохраняли некоторую оптическую плотность и по этой причине следует прийти к выводу, что определение рения в присутствии молибдена в водном растворе при 5 н. концентрации соляной кислоты осуществимо, когда количество молибдена не превышает 100 γ в 25 мл конечного объема.

Принимая во внимание, что нижним пределом измерения оптической плотности D , по литературным данным [6], является $D = 0,02$, а верхним пределом $D = 1,0$, мы вычислили пределы концентрации рения для фотоколориметрического определения его роданидным мето-

дом, в водном растворе, с помощью уравнения $C = \frac{D}{\Sigma l}$ при $l = 1,0$

$$C_{\text{нижн.}} = \frac{0,02}{24000 \cdot 1,0} = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ мол/л или } 4,0 \text{ } \gamma \text{ в } 25 \text{ мл}$$

$$C_{\text{верхн.}} = \frac{1,0}{24000 \cdot 1,0} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л или } 175 \text{ } \gamma \text{ в } 25 \text{ мл.}$$

Экспериментальные данные довольно хорошо согласуются с приведенными расчетами.

Таким образом, при содержании рения менее 4—5 γ в 25 мл исследуемого раствора оптическая плотность настолько снижается, что приходится колориметрировать в недозволенных пределах, где сильно возрастают ошибки определения. Для повышения чувствительности, необходимо окрашенное соединение рения из большого объема водной фазы извлечь органическим растворителем значительно меньшего объема. При этом чувствительность определения повышается еще и за счет повышения молярного коэффициента светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, который в эфире, бутаноле, а также в некоторых других органических растворителях, повышается. Полученные нами соответствующие сравнительные данные приведены на рисунке 5. Из приведенных на рисунке спектров поглощения следует, что наибольшим молярным коэффициентом светопоглощения обладает раствор рений-роданидного комплексного соединения в эфире (см. кривую I на рис. 5), а максимум светопоглощения во всех случаях находится при 428 м μ . Из этих же данных видно, что при определении рения в водных растворах надо добавлять некоторое количество трехвалентного железа для понижения восстановительного потенциала хлористого олова, так как в этих условиях молярный коэффициент светопоглощения окрашенного рений-роданидного комплексного соединения приближается к значениям, полученным для раствора бутанола (см. кривые III и II на рис. 5).

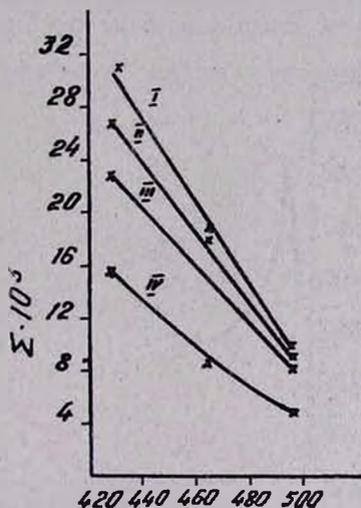
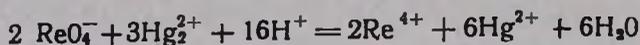


Рис. 5. Спектры поглощения рений-роданидного комплексного соединения; I—в эфире; II—в бутаноле; III—в водном растворе в присутствии Fe⁺³; IV—в водном растворе.

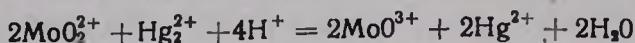
Определение рения в органическом растворителе после предварительного отделения молибдена

Как уже было сказано выше, при колориметрическом определении рения в органическом растворителе молибден необходимо предварительно удалить. Ввиду кропотливости существующих методов отделения молибдена и рения, было решено по возможности упростить

и ускорить процесс указанного отделения. Ранее [7] при потенциометрическом титровании перрената меркуроперхлоратом, согласно реакции:



нам пришлось убедиться в том, что перренат в сернокислой среде, в отличие от селенокислой, меркуросолями не восстанавливается. Наоборот, восстановление молибдата согласно уравнению



с легкостью осуществляется в 0,5—1,0 н. растворах серной кислоты [8]. Отмеченную разницу в поведении перрената и молибдата в процессе их восстановления меркуросолями было решено использовать для предварительного отделения молибдена от рения. С этой целью было исследовано влияние концентрации серной кислоты на процесс восстановления молибдата и перрената. Для этого определенное количество молибдата (100 γ в 25 мл), восстанавливалось в присутствии роданида и серной кислоты. Концентрация последней от опыта к опыту повышалась. Восстановление осуществлялось 0,1 н. раствором меркуронитрата (3—5 капель). Образовавшийся молибденроданидный комплекс экстрагировался этиловым эфиром, затем определялась оптическая плотность эфирной вытяжки. Результаты приведены на рисунке 6 (кривая 1). Из приведенной кривой видно, что процесс восстановления молибдата имеет место даже при сравнительно низкой концентрации серной кислоты. При этом максимальная оптическая плотность достигается при 0,5 н. концентрации серной кислоты, после чего наблюдается понижение оптической плотности раствора, содержащего молибденроданидный комплекс. Последнее, по-видимому, наблюдается в связи с выцветанием указанного окрашенного соединения.

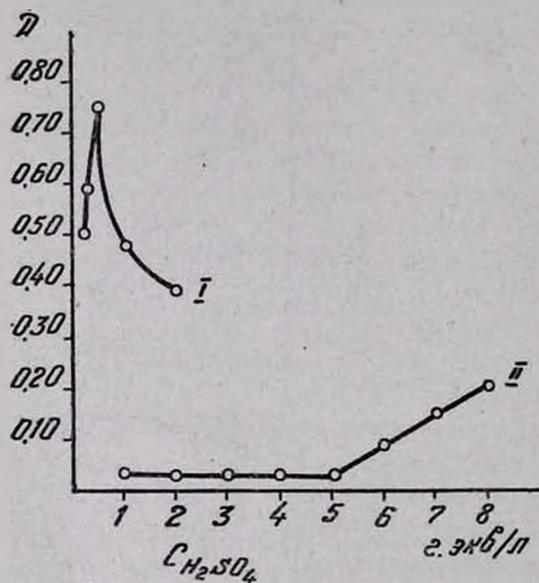


Рис. 6. Влияние кислотности на процесс восстановления перрената и молибдата меркуронитратом (в присутствии роданида); I—оптическая плотность растворов молибдата, II—оптическая плотность растворов перрената.

данидный комплекс. Последнее, по-видимому, наблюдается в связи с выцветанием указанного окрашенного соединения.

Аналогичные опыты были поставлены и с растворами перрената (20 γ в 25 мл); при этом оказалось, что восстановление перрената

с легкостью осуществляется в 0,5—1,0 н. растворах серной кислоты [8]. Отмеченную разницу в поведении перрената и молибдата в процессе их восстановления меркуросолями было решено использовать для предварительного отделения молибдена от рения. С этой целью было исследовано влияние концентрации серной кислоты на процесс восстановления молибдата и перрената. Для этого определенное количество молибдата (100 γ в 25 мл), восстанавливалось в присутствии роданида и серной кислоты. Концентрация последней от опыта к опыту повышалась. Восстановление осуществлялось 0,1 н. раствором меркуронитрата (3—5 капель). Образовавшийся молибденроданидный комплекс экстрагировался этиловым эфиром, затем определялась оптическая плотность эфирной вытяжки. Результаты приведены на рисунке 6 (кривая 1). Из приведенной кривой видно, что процесс восстановления молибдата имеет место даже при сравнительно низкой концентрации серной кислоты. При этом максимальная оптическая плотность достигается при 0,5 н. концентрации серной кислоты, после чего наблюдается понижение оптической плотности раствора, содержащего молибденроданидный комплекс. Последнее, по-видимому, наблюдается в связи с выцветанием указанного окрашенного соединения.

меркуронитратом в присутствии роданида начинается в растворах, где концентрация серной кислоты превышает 5 н. (см. кривую 2 на рис. 6).

Следующая серия опытов была поставлена со смесью, содержащей одновременно молибдат и перренат. К указанной смеси добавлялась серная кислота с таким расчетом, чтобы создать 2 н. ее концентрацию с целью обеспечить полноту восстановления молибдата*. По добавлении раствора роданида калия и 3—5 капель 0,1 н. раствора меркуронитрата образовавшееся молибден-роданидное окрашенное соединение извлекалось этиловым эфиром. Двух-трехкратного экстрагирования вполне достаточно для полного отделения молибдена от рения. Затем находящийся в водном слое перренат восстанавливался в солянокислом растворе хлоридом двухвалентного олова. Образовавшийся вследствие этого рений-роданидный комплекс извлекался через 10 минут нормальным бутиловым спиртом и оптическая плотность этого раствора измерялась на фотометре Пульфриха при длине волны 428 м μ . Для построения калибровочной кривой был использован раствор чистого перрената, который пропускаться через все вышеупомянутые стадии обработки, аналогично раствору, содержащему одновременно перренат и молибдат.

Результаты приведены в виде калибровочных кривых на рисунках 7 и 8, а также сведены в таблице 1.



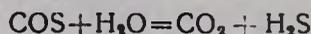
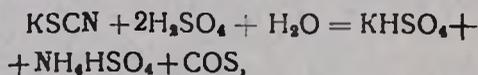
Рис. 7. Калибровочная кривая рения при содержании его от 1 до 10 γ в 15 мл бутанола (кювета $l = 3$ см).

Следует отметить, что применением раствора хлорида двухвалентного олова, приготовленного растворением его в серной кислоте, разделить молибден и рений не удалось, так как хлористое олово восстанавливает перренат и в отсутствие соляной кислоты, уже при низких концентрациях серной кислоты.

* Если концентрация молибдена превышала 1,0 мг в 25 мл раствора, то концентрация серной кислоты повышалась до 3 н.

Действие меркуронитрата*, вызывающее дробное восстановление молибдата в присутствии перрената, в первую очередь следует объяснить отсутствием ионов хлора, необходимыми для образования комплексной хлороренистой кислоты H_2ReCl_6 , возникновение которой ускоряет процесс восстановления перрената до четырехвалентного рения.

В растворах с высокой концентрацией серной кислоты восстановление перрената, по-видимому, происходит за счет сероводорода, который образуется в сильно кислых растворах (5,9), в соответствии с уравнениями



Таким образом, предложенный нами метод отделения рения и молибдена прост, быстро выполняем и по точности не уступает методу Гофмана и Ленделя. Метод был применен к определению рения в молибденидах и молибденидовых кон-

центрах, не содержащих вольфрама.

Ход определения

Навеску концентрата или руды от 0,3 до 3,0 г перемешивают в фарфоровом тигле с 0,2 г перманганата калия, затем добавляют 2—4 г свежепрокаленной окиси кальция и вновь перемешивают. Содержимое тигля покрывают сверху 1,0—2,0 г окиси кальция и тигель помещают в холодный муфель, который постепенно нагревают до 650—700°. Эту температуру поддерживают в течение 2 часов. Затем тигель вынимают, охлаждают, спек заливают 40—50 мл воды, оставляют его на 1 час, время от времени помешивая, после чего фильтруют в мерную колбу емкостью в 100 мл, фильтр и осадок промывают 3—4 раза водой. Полученный фильтрат доводят в колбе до метки и в аликвотной части его колориметрически определяют рений.

* Как показали наши предварительные опыты, меркуронитрат может быть заменен сульфатом титана (III), гидразина или гидроксиламина. Аналогично поведение аскорбиновой кислоты и некоторых других восстановителей. Этому вопросу будет посвящено отдельное сообщение.

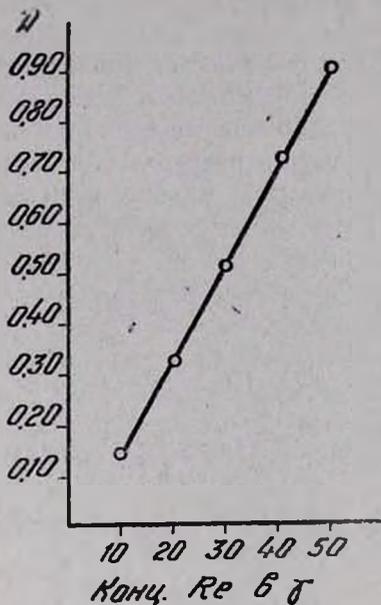


Рис. 8. Калибровочная кривая рения при содержании его от 10 до 50 г в 15 мл бутанола (кювета $l = 2$ см).

Таблица 1

Результаты определения рения после предварительного отделения молибдена меркуронитратом

В з я т о		D по калибр. кривой для Re	D испыт. р-ра Re после отделения Mo	Примечание
Re в γ	Mo в γ			
1	200	0,04	0,05	Кювета: l = 30 мм Mo отделялся в 2н. H ₂ SO ₄
3	200	0,09	0,09	
5	200	0,12	0,12	
8	200	0,20	0,20	
10	200	0,24	0,24	
10	200	0,14	0,15	Кювета: l = 20 мм Mo отделялся в 2н. H ₂ SO ₄
20	200	0,33	0,32	
30	200	0,51	0,50	
40	200	0,75	0,72	
50	200	0,89	0,89	
8	1000	0,20	0,20	Кювета: l = 30 мм Mo отделялся в 3н. H ₂ SO ₄
5	1000	0,12	0,13	
5	2000	0,12	0,12	
5	2000	0,12	0,12	
5	3000	0,12	0,13	
8	3000	0,20	0,21	

а) *Определение рения в водном растворе без предварительного отделения молибдена.* 10 мл полученного вышеописанным методом фильтрата помещают в 25 мл колбу, приливают 10 мл концентрированной соляной кислоты, 0,5 мл 6% FeCl₃ и 2 мл 20% KSCN. После охлаждения к смеси приливают 1 мл 35% SnCl₂, доливают до метки водой, хорошо перемешивают и после 30-минутного ожидания колориметрируют при длине волны 428 мμ, пользуясь фиолетовым светофильтром № 1 (фотометра Пульфриха-Цейсса). При низкой оптической плотности определение повторяют экстрагируя рений из водного его раствора органическим растворителем, после предварительного отделения молибдена.

б) *Определение рения после предварительного отделения молибдена.* 20 мл вышеуказанного фильтрата помещают в 100–150 мл делительную воронку, приливают 1,6 мл 15 н. серной кислоты*, что при окончательном разбавлении обеспечит 1 н. ее концентрацию, затем добавляют 2,0 мл 20% роданида калия и 3–5 капель 0,1 н. раствора меркуронитрата. После 5-минутного ожидания добавляют 10–15 мл этилового эфира, встряхивают 30–60 секунд и оставляют до полного разделения слоев. Отделив водный слой в другую делительную воронку, добавляют 1 мл раствора роданистого калия, 2–3 кап-

* При добавлении серной кислоты появляется муть вследствие образования сульфата кальция. Последний процессу отделения молибдена не мешает. При дальнейшем определении рений муть эта полностью исчезает в момент добавления соляной кислоты.

ли раствора меркуронитрата и 8—10 мл эфира и повторяют операцию по извлечению и отделению молибдена. О полноте извлечения молибдена судят по окраске эфирного слоя, который должен быть бесцветным или слабо окрашенным. После отделения молибдена к водному слою приливают 2 мл 20% роданида калия, 10—12 мл концентрированной соляной кислоты и после охлаждения полученной смеси добавляют 2 мл 35% хлорида олова, перемешивают и оставляют на 10 минут. Затем добавляют 10 мл нормального бутилового спирта, встряхивают 30 секунд и оставляют на 10—15 минут. Водный слой отбрасывают, а бутаноловый переносят в измерительный цилиндр на 15 мл, в который предварительно всыпано 0,2 г безводного сульфата натрия. Стенки воронки промывают бутанолом, переносят его в цилиндр, доводят объем бутанола в цилиндре до 15 мл, перемешивают и через 2—3 минуты осторожно сливают в сухую кювету для колориметрирования. При неосторожном сливании одновременно с раствором бутанола в кювету переходит и суспензия металлической ртути, что мешает процессу колориметрирования.

В ы в о д ы

1. Изучено светопоглощение роданидных комплексов рения и молибдена в зависимости от длины волны и концентрация соляной кислоты. Показано, что для уменьшения влияния молибдена на определение рения целесообразно измерять оптическую плотность в 5 н. растворах соляной кислоты, при длине волны 428 м μ .

2. Исследована устойчивость окраски роданидных комплексов рения и молибдена во времени, при высокой кислотности. В отличие от молибден-роданидного комплекса, который в указанных условиях заметно и достаточно быстро обесцвечивается, рений-роданидный окрашенный комплекс сохраняет свою оптическую плотность постоянной.

3. Изучен процесс выцветания молибден-роданидного окрашенного соединения в зависимости от концентрации молибдена.

Определение рения в присутствии молибдена в 5 н. соляной кислоте осуществимо, если количество молибдена не превышает 100 μ в 25 мл.

4. Получены спектры поглощения рений-роданидного комплекса для четырех случаев в водном растворе, в присутствии Fe^{3+} , в бутаноле и эфире.

5. Установлено, что в растворах серной кислоты, в присутствии рения, молибден селективно восстанавливается меркуронитратом, если концентрация серной кислоты не превышает 5 н. Рений восстанавливается меркуронитратом в растворах серной кислоты, концентрация которой превышает 5 н. Метод позволяет просто и быстро отделить миллиграммовые количества молибдена от микрограммовых количеств рения.

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուշեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԿՈՆՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍՈԼԻԲԳԵՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ռենիումի կոնորիմետրիկ որոշումը ոռդանիդային եղանակով իրականացվում է՝ 1) ջրային լուծույթում, մոլիբդենի ներկայությամբ, և 2) օրգանական լուծիչում, մոլիբդենն անջատելուց հետո:

Ռենիումի որոշման այս երկու վարիանտների կիրառման հնարավորությունները գրականության մեջ բավարար չափով չեն նկարագրված: Այդ պատճառով մենք անհրաժեշտ համարեցինք ուսումնասիրել ինչպես ռենիումի կոնորիմետրիկ որոշումը ջրային լուծույթում, առանց նախօրոք մոլիբդենը անջատելու, այնպես էլ փորձել պարզեցնելու ռենիումի և մոլիբդենի բաժանման եղանակները: Այդ կապակցությամբ հետազոտված է ռենիումի և մոլիբդենի ոռդանական կոմպլեքսների լուսակլանման հատկությունը, կախված ալիքի երկարությունից և աղաթթվի կոնցենտրացիայից:

Ցույց է տրված, որ ռենիումի որոշման վրա մոլիբդենի ազդեցությունը փոքրացնելու համար նպատակահարմար է օպտիկական խտությունը չափել 5 ն. աղաթթվային լուծույթներում, երբ ալիքի երկարությունը 428 mμ է:

Հետազոտված է ռենիումի և մոլիբդենի ոռդանական կոմպլեքսների գույնի կալունությունը բարձր թթվության պայմաններում: Ի տարբերություն մոլիբդենի ոռդանական կոմպլեքսի, որը նշված պայմաններում նկատելիորեն և բավականին արագ գունաթափվում է, ռենիումի ոռդանական գունավոր կոմպլեքսն իր օպտիկական խտությունը հաստատուն է պահպանում:

Ուսումնասիրված է մոլիբդենի ոռդանական գունավոր միացության գունաթափման պրոցեսը՝ կախված մոլիբդենի կոնցենտրացիայից: Ռենիումի որոշումը մոլիբդենի ներկայությամբ 5 ն. աղաթթվային լուծույթում իրագործելի է, եթե մոլիբդենի քանակը 25մլ-ում չի անցնում 100-γ-ից:

Ստացված են ռենիումի ոռդանական կոմպլեքսի կլանման սպեկտրները ջրային լուծույթում՝ Fe³⁺-ի ներկայությամբ, բուտանոլում, և եթերի մեջ: Ծծմբաթթվական լուծույթներում, ռենիումի ներկայությամբ, մերկուրոնիտրատն ընտրողորար վերականգնում է մոլիբդենը, եթե թթվի կոնցենտրացիան 5 ն.-ից բարձր չէ: Մերկուրոնիտրատը վերականգնում է ռենիումը 5 ն.-ից բարձր կոնցենտրացիա ունեցող ծծմբաթթվական լուծույթներում: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս պարզ և արագ կերպով անջատել մոլիբդենի միլիգրամային քանակները ռենիումի միկրոգրամային քանակներից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gailmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, Z. anorg. Chem. 208, 217 (1932).
2. Н. С. Полуэктов, ЖПХ 14, 695 (1941).
3. Y. J. Hoffmann, G. E. F. Lundell, J. Research, NBS 23, 497 (1939).
4. C. F. Hitzky, V. W. Meloche, Ind. and Eng. Chem., Analyt. Ed. 12, 503 (1940).
5. Н. И. Блок, Качественный химический анализ. Госхимиздат, Москва, 1952, стр. 503.
6. А. Н. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, ГИТ изд. хим. лит., Москва—Ленинград, 1951, стр. 31.

7. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957).
8. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Заводская лаборатория, XVIII, 5, 527 (1951).
9. Ф. Тредвелл, В. Голл, Курс аналитической химии. Госхимиздат, Москва, 1946, стр. 393.
10. Б. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, Москва, 1953, стр. 438.

А. Г. Канкянян

Двухмагнийевый плумбид как восстановитель

Сообщение I

Нами ранее были описаны [1] особенности двухмагниевого плумбида (Mg_2Pb) в качестве восстановителя и приведены результаты восстановления перманганата калия и оловосодержащего соединения до водородистого олова.

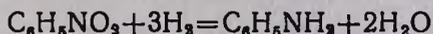
В настоящей работе приведены результаты опытов по восстановлению нитробензола двухмагнийевым плумбидом в различных условиях.

По вопросу о восстановлении нитробензола имеется обширная литература, значительная часть которой патентная; ее в основном можно разбить на три группы; 1) восстановление водородом в момент выделения, 2) восстановление в присутствии катализатора, 3) восстановление различными восстановителями.

Двухмагнийевый плумбид, как восстановитель, относится к первой группе; только в этом случае водород выделяется в нейтральной* среде.

В таблице 1 приведены результаты восстановления водной эмульсии нитробензола сплавом магний-свинец, содержащим 18,86% магния**.

В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, наливался определенный объем воды и нитробензола, а восстановитель вводился по частям. По истечении времени, предназначенного для опыта, образующийся анилин перегонялся с водяными парами, к дистиллату прибавлялась соляная кислота до кислой реакции, из дистиллата удалялось небольшое количество кристаллического вещества желто-оранжевого цвета, перегоняющегося с анилином, и после экстрагирования следов невосстановленного нитробензола эфиром раствор солянокислого анилина выпаривался на водяной бане до прекращения выделения запаха хлористого водорода. Солянокислый анилин перекристаллизовывался, сушился и взвешивался. На каждые 5 мл нитробензола бралось 22 г восстановителя, выделяющего на 16,52% больше водорода, чем требуется по уравнению:



При введении в раствор первой порции восстановителя замечает-

* По мере разложения Mg_2Pb водой образующаяся гидроокись магния придает среде слабощелочную реакцию.

** Mg_2Pb содержит 19,01% магния.

ся внезапное повышение температуры реакционной смеси, которая при введении второй порции восстановителя начинает кипеть; описанное явление становится слабее и вовсе прекращается в дальнейшем. Часть тепла выделяется при разложении Mg_2Pb водой, часть—вследствие окисления выделившегося при взаимодействии Mg_2Pb и воды, тонкодисперсного металлического свинца. Вследствие этого реакционная смесь сперва приобретает цвет окиси свинца, а в дальнейшем, при восстановлении основной массы нитробензола, этого явления не происходит и выделившийся порошкообразный свинец остается в реакционной массе и придает ей черный оттенок.

Таблица 1

Условия опыта			Выход анилина	
H_2O в мл	продолжи- тельность в часах	температура в °C	$C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в г	в % от теории
50	1	При кипячении	3,10	49,20
110	1	-	3,38	56,70
150	1	-	2,30	52,39
100	1	При комнатной температуре	3,41	54,13
100	1	10	3,88	62,06
100	1	10	3,92	63,01
100	1	0	3,72	59,04

Из данных таблицы следует, что количество воды не влияет на выход анилина, а наибольший выход его получается при температуре 10° . Вообще невысокий выход анилина объясняется получением побочных веществ и употреблением лишь небольшого избытка восстановителя против требуемого, вследствие чего часть нитробензола остается невосстановленной. Основным продуктом восстановления водной эмульсии нитробензола двухмагниевым плумбидом все же является анилин.

Для выяснения характера побочных продуктов, полученных при восстановлении нитробензола двухмагниевым плумбидом, четвертый опыт (табл. 1) был повторен с сравнительно большим количеством исходных веществ (нитробензола—25 мл, восстановителя—110 г). Продукты восстановления были извлечены из полученной массы эфиром, из эфирного раствора было выделено кристаллическое вещество. Трехкратной перекристаллизацией (из спирта) были выделены два вещества: а) с т. пл. $120-121^\circ$ и б) с т. пл. $66-67^\circ$.

Результаты элементарного анализа*: для вещества с т. пл. $120-121^\circ$

Найдено %: N 15,48; 15,04

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22;

* Анализы произведены в аналитической лаборатории химического института АН АрмССР.

для вещества с т. пл. 66—67°

Найдено %: N 15,56; 15,10

$C_{12}H_{10}N_2$. Вычислено %: N 15,38.

Эти данные характеризуют первое вещество как гидразобензол, а второе — как азобензол.

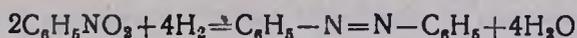
Восстановление нитробензола двухмагнийевым плумбидом при кипячении в щелочной среде дало тот же результат, что и в случае водной среды. Основным продуктом восстановления нитробензола оказался анилин, полученный с выходом 58,4% от теории. Наряду с анилином получилось небольшое количество кристаллизующегося вещества. Были взяты: нитробензол—10 мл, восстановитель—44 г, щелочь (10% раствор NaOH) 100 мл; продолжительность опыта—два часа, без нагревания реакционной смеси. Получено 0,742 г вещества с т. пл. 118—120°.

Найдено %: N 15,18; 15,25

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты элементарного анализа и превращение его в бензидин или азобензол, характеризуют его как гидразобензол. Выход составляет 9% от теории.

С целью выяснения возможности протекания реакции:



восстановление нитробензола проводилось также в водно-щелочно-спиртовой (C_2H_5OH) среде. Двухчасовое кипячение исходных веществ $C_6H_5NO_2$ —10 мл (C_2H_5OH —50 мл, 10% раствор NaOH—50 мл, восстановитель 44 г) показало, что наряду с анилином получается также кристаллическое вещество (1,52 г) с т. пл. 119—120°.

Найдено %: N 15,17; 15,14

$C_{12}H_{12}N_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты элементарного анализа и превращение его в бензидин или азобензол характеризуют его как гидразобензол. Выход составляет 18,48% от теории.

Поскольку из литературы известно, что при восстановлении нитробензола, в зависимости от присутствия метилового или этилового спиртов, характер продуктов восстановления может меняться, нам показалось интересным провести восстановление нитробензола испытуемым восстановителем также в присутствии метилового спирта. Опыты в различных условиях были проведены в водно-спиртовой и в водно-спиртовощелочной среде следующим образом. По истечении времени опыта удалялся спирт, продукты восстановления извлекались эфиром, анилин удалялся в виде солянокислой соли; из эфирного раствора выкристаллизовывался второй продукт восстановления, который сушился, определялись его количество и точка плавления, подвергался элементарному анализу. Восстановителя бралось на 25% больше требующегося для превращения взятого количества нитробензола в анилин. Полученные результаты приведены ниже.

Восстановление в водно-спиртовой среде. Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, H_2O —50 мл, продолжительность опыта—два часа без нагревания реакционной смеси. Получено 2,4 г вещества с т. пл. 124—126°

Найдено %: N 15,47; 15,40
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты элементарного анализа характеризуют его как гидразобензол. Выход 58,18% от теории.

Восстановление в водно-спиртowo-щелочной среде. а) Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, щелочи (10% раствор NaOH)—50 мл, температура 0°, продолжительность опыта два часа. Получено 2,43 г кристаллического вещества с т. пл. 118—120°.

Найдено %: N 15,50; 15,22
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты характеризуют его как гидразобензол. Выход 58,94% от теории.

б) Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, щелочи (10% раствор NaOH)—50 мл, продолжительность опыта два часа, без нагревания реакционной смеси. Получено 2,66 г вещества с т. пл. 118—119°.

Найдено %: N 15,57
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Результаты анализа и реакции* характеризуют его как гидразобензол. Выход 57,82% от теории.

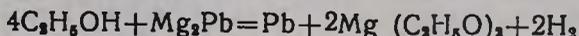
Восстановление в спиртовой среде. Нитробензола—5 мл, восстановителя—22 г, CH_3OH —50 мл, температура 60—70°, продолжительность опыта два часа. Получено 2,88 г кристаллического вещества с т. пл. 121—123°.

Найдено %: N 15,58; 15,29
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено %: N 15,22.

Реакции* и результаты анализа характеризуют его как гидразобензол. Выход 64,33% от теории.

Как показывают приведенные данные, при восстановлении нитробензола двухмагниевым плумбидом в присутствии метилового спирта, главным продуктом восстановления является гидразобензол, выход которого достигает 64% от теории. Получается также анилин** с выходом от 11 до 18% от теории.

Для выяснения возможности протекания реакции



* Превращение его в бензидин или азобензол.

** Выходы анилина определены из отдельных опытов.

был поставлен специальный опыт следующим образом. Для обезвоживания 96%-ого спирта 50 мл его были обработаны рассчитанным количеством двухмагниевого плумбида*; затем к полученному абсолютному спирту были прибавлены нитробензол (5 мл) и по частям-восстановитель (22 г**). По завершении опыта к полученной массе была добавлена вода и после удаления спирта, из полученной массы эфиром были извлечены продукты восстановления. Анилин был удален в виде солянокислой соли, а из эфирного раствора было выкристаллизовано желтоватое вещество (2,81 г) с т. пл. 120—122°, идентифицированное как гидразобензол; выход 61% от теории.

Двухмагниеовым плумбидом нами восстановлены также α -нитронафталин и *l*-нитроанилин. Результаты этих опытов составят материал отдельного сообщения.

В ы в о д ы

1. Проведено восстановление нитробензола двухмагниеовым плумбидом. Главным продуктом восстановления в водной, щелочной и водно-щелочно-спиртовой (C_2H_5OH) средах оказался анилин.

2. При ведении восстановления в присутствии метилового спирта образуются гидразобензол и анилин. Выход первого продукта доходит до 64% от теории, а второго—от 11 до 18%.

3. Двухмагниеовый плумбид обезвоживает 96%-ный спирт и с выделением водорода реагирует с ним, что дает возможность осуществить восстановление органических соединений в спиртовой среде. Главным продуктом восстановления нитробензола в упомянутых условиях является гидразобензол. Выход последнего составляет 61% от теории.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 27 IX 1958

Ա. Գ. Քանթաճյան

ԱՄՔՆԵԶԻՈՒՄԻ ՊԼՅՈՒՄԲԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ՌԵԴՈՒԿՑԻՉ

Հաղորդում 1.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նախորդ աշխատության մեջ [1] նկարագրված են մագնեզիումի ալլումբիդի (Mg_2Pb), որպես *սեղանակցիչի*՝ առանձնահատկությունները: Ներկա հաղորդման մեջ բերված են այն սվլյաները, որոնք ստացված են հիշյալ միացության նիտրոբենզոլի սեղանակցման փորձերից:

Mg_2Pb -ով նիտրոբենզոլը սեղանակցված է ջրալին, հիմքալին և ջրա-հիմքա-սպիրտալին միջավայրերում, ընդ որում ցույց է տրված, որ

* По реакции: $Mg_2Pb + 2H_2O = Pb + 2Mg(OH)_2 + 2H_2$.

** Опыты были проведены при кипячении. Продолжительность опыта два часа.

1. Նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը սպիրտային (C_2H_5OH) միջավայրում կատարելու դեպքում ռեդուկցման զլխավոր պրոդուկտը հանդիսանում է անիլինը, տեսականի 63% ելքով:

2. Նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը մեթանոլի ներկայությամբ իրականացնելու դեպքում ռեակցիայից ստացված պրոդուկտները հանդիսանում են հիդրազոբենզոլը տեսականի 64% և անիլինը $1\text{--}12\%$ ելքերով:

3. Իոբձարկվող ռեդուկցիչը գոնժնականորեն ջրազրկում է 96% -անոց սպիրտը և նիտրոբենզոլի ռեդուկցումը տեղի է ունենում ջրազուրկ սպիրտի պայմաններում, ընդ որում նիտրոբենզոլի ռեդուկցման արդյունքը լինում է հիդրազոբենզոլը տեսականի 61% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Каякяня, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, т. III, № 18, 65 (1950).

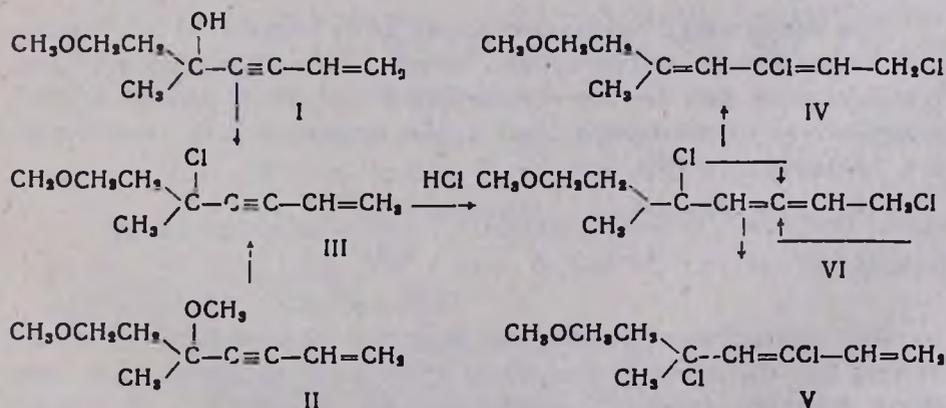
С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

Сообщение XIII. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена

В предыдущих сообщениях [1] нами были описаны синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов. Продолжая наши исследования, мы поставили себе целью синтезировать 1,3-дихлориды, в которых алкоксиальная группа находилась бы не в положении 5 по отношению к первичному атому хлора, а в более удаленном положении. Для синтеза таких дихлоридов, в частности производных 1,3-дихлор-2,4-гептадиена, описанных в настоящей статье, мы воспользовались методом Назарова и Янбикова [2]. Синтез производных 1,3-дихлор-2,4-гептадиена осуществлен гидрохлорированием метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола.

Оказалось, что встряхиванием метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола (I), его метилового эфира (II) и метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметана (III) с концентрированной соляной кислотой в присутствии катализаторов в течение 1—1,5 часов получают два изомерных дихлорида: 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен (IV) и 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен (V). Последний, при нагревании в концентрированном растворе соляной кислоты в присутствии однохлористой меди в течение 3 часов при 60—65°, нацело изомеризуется в первичный дихлорид (IV). В аналогичных условиях карбинол (I) гидрохлорируется и превращается в основном в дихлорид (IV).



При действии хлористого водорода на метиловый эфир (II) реакция протекает таким образом, что в начале хлористый водород расщепляет

Экспериментальная часть

Карбинол (I), синтезированный методом, описанным ранее [5], имел константы; т. кип. 97—99° при 18 мм, n_D^{20} 1,4821.

Метиловый эфир метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола (II). В круглодонную колбу с обратным холодильником помещено 20 г карбинола (I), 25 г метилового спирта и 3 мл концентрированной серной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Дальнейшая обработка проведена обычным способом. Получено 14 г (выход 65%) метилового эфира метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола; т. кип. 70—72° при 6 мм; n_D^{20} 1,4763; d_4^{20} 0,9090; MR_D найдено 52,00; вычислено 49,20.

Найдено %: C 71,80; 71,91%; H 9,56; 9,30

$C_{16}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,43; H 9,52.

Метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметан (III). В 76 г карбинола (I) пропущено 18 г сухого хлористого водорода и смесь оставлена на ночь. На следующий день верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 60 г монохлорида (III) (выход 70,5%); т. кип. 62—64° при 3 мм; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,9901; MR_D найдено 50,34, вычислено 47,81.

Найдено %: Cl 19,90

$C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 20,57.

Гидрохлорирование метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола. Смесь 60 г карбинола (I), 250 мл концентрированной соляной кислоты и 5 г однохлористой меди встряхивалась в течение 3 часов при комнатной температуре. Верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме.

I. фр. т. кип. 86—99° при 8 мм, 31 г.

II. фр. т. кип. 105—108 при 6 мм, 27 г.

I фракция представляет собой 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен, т. кип. 86—89° при 8 мм; n_D^{20} 1,5350; d_4^{20} 1,1573; MR_D найдено 56,16; Вычислено 54,20.

Найдено %: Cl 34,29

$C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,97.

II фракция является 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиеном, т. кип. 105—108° при 6 мм; n_D^{20} 1,5113; d_4^{20} 1,1203; MR_D найдено 55,06; вычислено 54,20.

Найдено %: Cl 33,99

$C_9H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,97.

Гидрохлорирование метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметана (III). а) Смесь 25 г монохлорида (III), 125 мл конц. соляной

кислоты и 2 г однохлористой меди встряхивалась в течение 2 часов. Дальнейшая обработка проведена как описано выше. Получено 12 г дихлорида (IV), т. кип. 101—104° при 12 мм, n_D^{20} 1,5359 и 9,5 г дихлорида (V), т. кип. 121—125° при 12 мм, n_D^{20} 1,5132.

б) При повторении опыта без добавления однохлористой меди монохлорид (III) нацело превращается в дихлорид (V). Из 60 г монохлорида (III) и 250 мл конц. соляной кислоты получено 59 г (выход 72,5%) 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена, т. кип. 105—109° при 6 мм; n_D^{20} 1,5113.

Гидрохлорирование эфира (II). Опыт проведен аналогично вышеописанному. Из 27 г эфира (II), получено 13 г 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена с т. кип. 82—84° при 6 мм, n_D^{20} 1,5348 и 11 г 2,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена, т. кип. 105—108° при 5 мм; n_D^{20} 1,5118.

Изомеризация 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена. Смесь 24 г дихлорида (V), 125 мл конц. соляной кислоты и 5 г однохлористой меди перемешивалась в течение 3-х часов при 55—60°. После охлаждения верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан. Получено 17 г (выход 70,8%) 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена, т. кип. 85—88° при 7 мм; n_D^{20} 1,5352.

5-Метил-5-диметиламино-7-метокси-1-гептен-3-ин (IX). К 35 г монохлорида (III) прибавлено 50 мл абсолютного спирта, насыщенного 30 г газообразного диметиламина. Смесь нагревалась в стеклянной ампуле при 65—70° в течение 32-х часов. После отгонки основной части спирта смесь подкислена соляной кислотой до кислой реакции, затем экстрагированы нейтральные продукты. Водный слой органических оснований высален поташем. Органические основания экстрагированы эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 20 г (выход 55,1%) амина (IX), т. кип. 88—90° при 5 мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,9031; MR_D найдено 58,12; вычислено 56,11.

Найдено %: N 7,62; 7,37

$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,73

Оксалат, т. пл. 95—96° (из эфира), при стоянии темнеет.

1-Диметиламино-3-хлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен (VII). Смесь 14 г дихлорида (IV) (0,07 моля) и 100 мл эфирного раствора диметиламина (0,15 моля) оставлена при комнатной температуре в течение 20 часов, затем обработана способом, описанным в предыдущем опыте. Получено 8,9 г (выход 67,7%) 1-диметиламино-3-хлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена, т. кип. 80—82° при 5 мм, n_D^{20} 1,5098; d_4^{20} 1,0257; MR_D найдено 63,40; вычислено 62,5.

Найдено %: N 6,62; 6,77

$C_{11}H_{20}ON$. Вычислено %: N 6,43.

Пикрат, т. пл. 136—137°.

3-Хлор-5-диметиламино-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен (VIII). Из 20 г дихлорида (V) в сухом эфире получено 15,5 г амина (VIII); выход 74,5%, т. кип. 101—103° при 6 мм, n_D^{20} 1,4972; d_4^{20} 0,9900; MR_D найдено 64,05; вычислено 62,51.

Найдено %: N 6,80; 6,91

$C_{11}H_{20}ON$. Вычислено %: N 6,43.

Пикрат, т. пл. 124—125°.

1-Диметиламино-5-метил-7-метокси-4-гептен-2-ин (X). Раствор 4 г едкого кали в 20 мл спирта при перемешивании прикапывался в 8 г хлорамина (VII), затем смесь кипятилась на водяной бане в течение одного часа. После охлаждения к смеси прибавлено 25 мл эфира, промыто водой, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4 г амина (X), т. кип. 96—8° при 4 мм; n_D^{20} 1,5048; d_4^{20} 0,9601; MR_D найдено 57,03; вычислено 56,11.

Найдено %: N 7,92

$C_{11}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,73

Оксалат, т. пл. 109—110° (из эфира), при стоянии темнеет.

5-Диметиламино-5-метил-7-метокси-1-гептен-3-ин (IX). Аналогично вышеописанному опыту, из 6 г хлорамина (VIII) получено 3,1 г 5-диметиламино-5-метил-7-метокси-1-гептен-3-ина, т. кип. 90—92° при 7 мм; n_D^{20} 1,4913.

Оксалат, т. пл. 94—96°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дает.

В ы в о д ы

1. Доказано, что при гидрохлорировании метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола получают два изомерных дихлорида; установлено их строение.

2. Установлено, что 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен изомеризуется в 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен.

3. Показано, что при гидрохлорировании метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола, его метилового эфира (II) и монохлорида (III) получается один и тот же дихлорид.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 IX 1958

Մ. 2. Վարդաթյան, 2. 2. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XII, 1,3-էթիլտր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-2,4-հեսպտադիենի
սինթեզն ու փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Ցույց է տրված, որ մեթիլ- β -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլարբինոլը (I), նրա մեթիլեթերը (II) և մեթիլ- β -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլքլորմեթանը (III) պղնձի քլորիդի ներկայությամբ խիտ աղաթթվով մշակելիս առաջացնում են երկու իզոմեր գիքլորիդներ՝ 1,3-գիքլոր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-2,4-հեսպտադիեն (IV) և 3,5-գիքլոր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-1,3-հեսպտադիեն (V): Վերջինս պղնձի քլորիդի ներկայությամբ խիտ աղաթթվում 60—65° տաքացնելիս երկք ժամվա ընթացքում լրիվ վեր է ածվում առաջնալին գիքլորիդի (IV):

Այս երկու իզոմեր գիքլորիդների (IV, V) կառուցվածքը հաստատելու համար նրանցից համապատասխանաբար ստացված են երրորդալին երկու ամիններ (VI, VII): Վերջիններս կծու կալիումի սպիրտային լուծույթում եռացնելիս անջատում են քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ և վեր են ածվում համապատասխան վինիլէթինիլային ամինների (VIII, IX):

Վինիլէթինիլային ամիններից մեկը (VIII) երրորդալին ածխածնի մոտ գտնվող ամինային խմբով, իր հաստատուններով և օքսալատի հալման կետով նույնն է, ինչ որ մեթիլ- β -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլքլորմեթանի և դիմեթիլ-ամինի փոխազդումից ստացված համապատասխան ամինը:

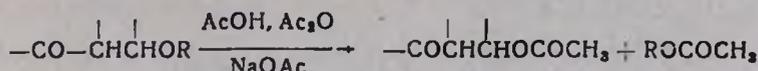
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958).
2. И. Н. Назаров, Я. М., Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, 2—3, 135 (1938).
3. W. H. Carothers, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc. 54, 4036 (1932).
4. Т. А. Фаворская, ЖОХ 9, 386, 1239 (1939); 10, 446, 451, (1940).
5. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР 1, 43 (1943).
6. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по ОХ, II, 963 (1953).

С. Г. Мацоян, Г. А. Мусаханян и С. А. Вартамян

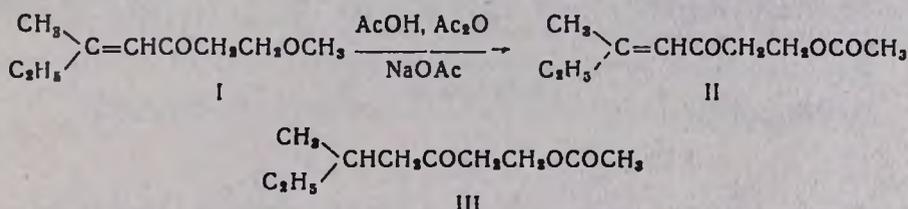
Синтез и превращения β-ацетоксикетонов

Ранее нами был описан способ получения ацетатов β-кетоспиртов путем ацетолиза β-алкоксикетонов смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия [1].

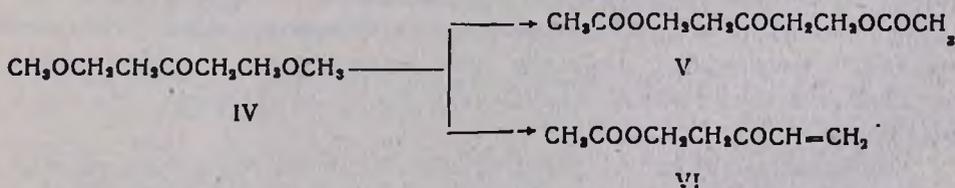


С целью дальнейшего расширения этой реакции и изучения превращений β-ацетоксикетонов в настоящей работе приведены ацетолиз и формолиз ряда β-метоксикетонов.

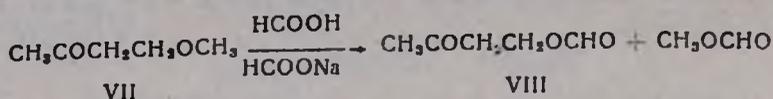
Как и следовало ожидать, при нагревании непредельного метоксикетона (I) с уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия образуется β-ацетоксикетон (II), который гладко гидрируется в присутствии Pt-катализатора в насыщенный β-ацетоксикетон (III).



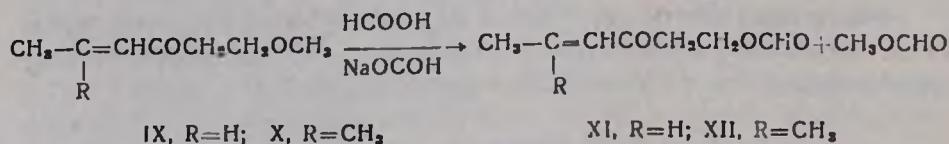
Ацетолиз диметоксикетона (IV) в аналогичных условиях приводит к образованию как диацетоксикетона (V), так и непредельного β-ацетоксикетона (VI).



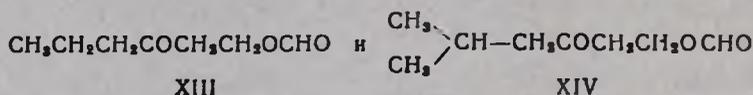
Реакцию формолиза мы осуществили нагреванием β-метоксикетонов в растворе муравьиной кислоты (95%-ного) в присутствии формиата натрия. В этих условиях формолиз метил-β-метокси-этилкетона (VII) дает метил-β-формоксиэтилкетон (VIII), наряду с эквивалентным количеством метилформиата.



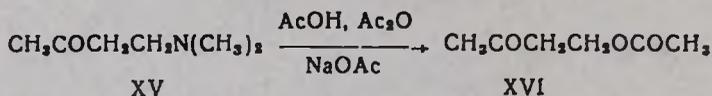
Аналогично происходит формолиз и других, более сложных β-метоксикетонов, содержащих, в частности, двойные связи. При нагревании непредельных β-метоксикетонов (IX) и (X) с муравьиной кислотой в присутствии формиата натрия образуются отвечающие им β-формоксикетоны (XI) и (XII).



При гидрировании этих непредельных β-формоксикетонов (XI) и (XII) в присутствии Pt-катализатора поглощается 1 моль водорода и получаются предельные β-формоксикетоны (XIII) и (XIV)



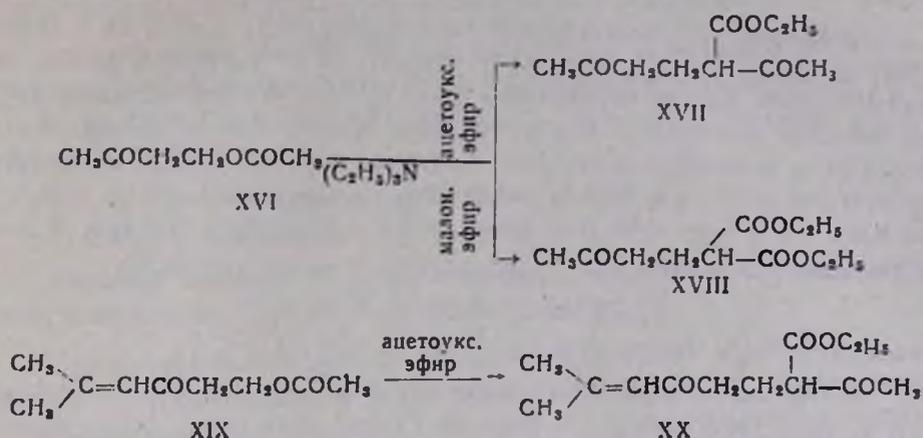
Интересно отметить, что реакции ацидолиза подвергаются также β-аминокетоны. Так, например, при нагревании метил-β-диметиламиноэтилкетона (XV) в растворе уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия был получен метил-β-ацетоксиэтилкетон (XVI).



Таким образом, можно ожидать, что эта реакция дает возможность легко перейти от оснований Манниха к β-ациоксикетонам. β-Формокси группа, подобно β-ацетоксильной группе [1], отличается весьма большой подвижностью и легко вступает в реакции отщепления, гидролиза, —алкоголиза и аминолиза с образованием α,β-непредельных кетонов и β-кетоспиртов, β-алкоксикетонов и β-аминокетонов, соответственно. В частности, с помощью этих реакций нами было доказано строение описанных выше β-ациоксикетонов, полученных реакцией ацидолиза.

Большая подвижность β-ациоксильной группы была использована нами и для реакции алкилирования. Так, при нагревании смеси β-ацетоксикетона (XVI) с ацетоуксусным и малоновым эфирами в присутствии триэтиламина с хорошими выходами образуются соответствующие кетоэфиры (XVII) и (XVIII).

Аналогичная реакция непредельного β-ацетоксикетона (XIX) с ацетоуксусным эфиром приводит к образованию дикетоэфира (XX)



Экспериментальная часть

Ацетоллиз 1-метокси-5-метил-4-гептен-3-она (I). Смесь 26 г β -метоксикетона (I) [2], 50 г уксусной кислоты, 25 г уксуснокислого ангидрида и 2,5 г безводного ацетата натрия нагревалась в колбе Фаворского на металлической бане при 120—135° в течение 8 часов (температура в парах поддерживалась при 55—70°). После повторной перегонки собранного дистиллята получено 10,5 г метилацетата. Из реакционной массы избыток уксусной кислоты отогнан в вакууме на водяной бане (35—45°), остаток обработан водой, нейтрализован двууглекислым натрием, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 13 г 1-ацетокси-5-метил-4-гептен-3-она (II); т. кип. 108—110° при 4 мм; n_D^{20} 1,4655; d_4^{20} 1,0050; M_{R_D} найдено 50,61; вычислено 49,58.

Найдено %: С 65,34, Н 9,18

$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,22; Н 8,70.

При гидролизе 2,9 г полученного β -ацетоксикетона (II) с помощью 14 г 10%-ной серной кислоты и 0,8 г сернокислой ртути, как описано ранее [1], получено 1,5 г 2-2-метилэтилтетрагидро-4-пирона с т. кип. 82—84° при 9 мм, семикарбазон которого плавился при 168—169° (из спирта) и не дал депресси с известным образцом [3].

Гидрирование 1-ацетокси-5-метил-4-гептен-3-она (II). 4,2 г вещества гидрировались в растворе 15 мл сухого спирта в присутствии Pt-катализатора. Получено 3,1 г 1-ацетокси-5-метил-4-гептан-3-она (III); т. кип. 92—94° при 4 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9481; M_{R_D} найдено 51,18; вычислено 51,04.

Найдено %: С 64,34; Н 10,04

$C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 64,56; Н 9,67.

Семикарбазон β -ацетоксикетона (III) плавился при 152—153° (из спирта).

Ацетоллиз 1,5-диметоксипентан-3-она (IV). Смесь 34 г диметоксикетона (IV), 100 г уксусной кислоты, 70 г уксусного ангидрида и 4 г ацетата натрия нагревалась при 125—137° таким образом, чтобы в парах температура поддерживалась при 55—75°, в течение 9 часов. После повторной перегонки собрано 11,4 г метилацетата. В результате обработки остатка аналогично предыдущему опыту, получено 8,8 г 1-ацетокси-4-пентен-3-она (VI); т. кип. 63—64° при 3 мм; n_D^{20} 1,4389; d_4^{20} 1,0164; MR_D найдено 36,37; вычислено 35,72;

Найдено %: С 59,70; Н 7,06

$C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,23; Н 7,04.

В этом опыте получено также 14,9 г 1,5-диацетокси-3-пентанона (V), т. кип. 108—110° при 1 мм; n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 1,1331. MR_D найдено 46,40; вычислено 47,08.

Найдено %: С 53,18; Н 7,05

$C_9H_{14}O_5$. Вычислено %: С 53,46; Н 6,93.

При гидролизе 4 г β -ацетоксикетона (VI) с помощью 15 г 20%-ной серной кислоты получено 2,5 г тетрагидро-4-пирона, т. кип. 60° при 8,5 мм; n_D^{20} 1,4520.

Семикарбазон плавился при 155° [4] (из спирта).

Формолиз метил- β -метоксиэтилкетона (VII). Смесь 25 г метоксикетона (VII) [5], 100 г муравьиной кислоты (95%) и 3 г формиата натрия нагревалась на металлической бане при 130° в течение 4 часов таким образом, чтобы в парах температура поддерживалась при 35—50°. Обработка—аналогично предыдущему. После повторной перегонки собрано 11 г метилформиата. Получено 9,4 г метил- β -формоксиэтил кетона (VIII) в виде бесцветной жидкости с приятным запахом, т. кип. 76—78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 1,0890; MR_D найдено 27,18; вычислено 26,95.

Найдено %: С 51,31; Н 7,38

$C_5H_8O_3$. Вычислено %: С 51,72; Н 6,95.

Семикарбазон плавился при 120—121° (из спирта).

Найдено %: N 24,48

$C_6H_{11}O_3N_3$. Вычислено %: N 24,28.

При аминоллизе 5 г β -формоксикетона (VIII) с помощью 15 мл водного диметиламина (25%) способом, описанным ранее [1], получено 3,1 г метил- β -диметиламиноэтилкетона, т. кип. 66° при 9 мм, пикрат которого плавился при 107—108° и не дал депрессии с известным образцом [6].

Формолиз 1-метокси-4-гексен-3-она (IX). Смесь 14,6 г метоксикетона (X) [7], 44 г муравьиной кислоты (95%) и 1 г формиата натрия нагревалась при 110—125° в течение 3 часов (в парах температу-

ра поддерживалась при 35—40°). В результате обработки остатка аналогично предыдущему, получено 5 г 1-формокси-4-гексен-3-она (XI), т. кип. 81—82° при 3 мм; n_D^{20} 1,4646; d_4^{20} 1,059; MR_D найдено 37,06; вычислено 35,82.

Найдено %: С 59,54; Н 7,33

$C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,15; Н 7,04.

Серниокислотный (15%) гидролиз формоксикетона (XI) приводит к ранее описанному 1-метил-тетрагидро-4-пирону [7].

Гидрирование 1-формокси-4-гексен-3-она (XI). При гидрировании 2,4 г β -формоксикетона в растворе 10 мл спирта в присутствии Pt-катализатора получено 1,5 г пропил- β -формоксиэтилкетона (XIII), т. кип. 70—71° при 4 мм; n_D^{20} 1,4234; d_4^{20} 0,9826; MR_D найдено 37,23; вычислено 37,23.

Найдено %: С 58,72; Н 8,10

$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: С 58,29; Н 8,33.

Формолиз 1-метокси-5-метил-4-гексен-3-она (X). Смесь 56 г метоксикетона (X) [8], 150 г муравьиной кислоты (96%) и 10 г формата натрия нагревалась аналогично предыдущему в течение 10 часов. После обычной обработки продукта формолиза получено 19 г 1-формокси-5-метил-4-гексен-3-она (XII), т. кип. 104—105° при 10 мм. n_D^{20} 1,4669, d_4^{20} 1,0350; MR_D найдено 41,62; вычислено 40,34.

Найдено %: С 61,42; Н 7,58

$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,54; Н 7,70.

При гидролизе 3 г полученного формоксикетона (XII) с помощью 15 г 10%-ной серной кислоты получено 1,3 г 2,2-диметилтетрагидро-4-пирона с т. кип. 64—65° при 12 мм, семикарбазон которого плавился при 163—164° и не дал депрессии с известным образцом [3].

Гидрирование 1-формокси-5-метил-4-гексен-3-она (XII). 5,2 г β -формоксикетона (XII) в растворе 20 мл сухого спирта гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Получено 2,7 г 1-формокси-5-метилгексен-3-она (XIV), т. кип. 85—87° при 5 мм; n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,9793. MR_D найдено 41,95; вычислено 40,81.

Найдено %: С 60,41; Н 9,56

$C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

Ацетоллиз метил- β -диметиламиноэтилкетона (XV). Смесь 50 г β -аминокетона (XV), 100 г уксусной кислоты, 50 г уксусного ангидрида и 5 г уксуснокислого натрия кипятилась с обратным холодильником на металлической бане (135—140°). После отгонки избытка уксусной кислоты в вакууме при 35° остаток насыщен поваренной солью и тщательно экстрагирован эфиром. Получено 30 г метил- β -ацетоксиэтилкетона, т. кип. 77—80° при 9—10 мм; n_D^{20} 1,4229. Семикарбазон Известия XI, 6—4

плавился при 134° (из спирта) и не дал депрессии с заведомым образцом [1].

Конденсация метил- β -ацетоксиэтилкетона с ацетоуксусным эфиром (XVI). Смесь 10 г β -ацетоксикетона (XVI), 16 г ацетоуксусного эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *o*-ксилола кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов. Реакционная смесь перегнана в вакууме. Получено 9,5 г 3-карбэтоксигептан-2,6-диона (XVII), т. кип. 140 — 141° при 3 мм; p_D^{18} 1,4715; по литературным данным т. кип. 167 — 168° при 9 мм; p_D^{20} 1,4710 [9].

При кипячении с обратным холодильником смеси 5 г дикетозэфира (XVII) и 20%-ной серной кислоты получено 2 г 1-метил-1-циклогексен-3-она с т. кип. 75 — 78° при 10 мм; p_D^{19} 1,4940. Семикарбазон плавился при 194 — 196° [10].

Конденсация метил- β -ацетоксиэтилкетона (XVI) с малоновым эфиром. Смесь 10 г метил- β -ацетоксиэтилкетона (XVI), 17 г малонового эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *o*-ксилола кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов, затем разогнана в вакууме. Получено 6,2 г 1,1-дикарбэтоксипентан-4-она (XVIII), т. кип. 126 — 127° при 3 мм; p_D^{18} 1,4401. Семикарбазон плавился при 117 — 118° (из спирта). По литературным данным т. кип. кетодиэфира (XVIII) 157 — 158° при 22 мм; семикарбазон его плавится при 118° [11].

Конденсация 1-ацетокси-5-метил-4-гексан-3-она (XIX) с ацетоуксусным эфиром. Смесь 10 г β -ацетоксикетона (XIX), 16 г ацетоуксусного эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *o*-ксилола кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов. При разгонке реакционной смеси в вакууме получено 5,2 г 3-карбэтокси-7-нонен-2,6-диона (XX), т. кип. 140 — 141° при 3 мм; p_D^{18} 1,4715. (По литературным данным т. кип. 167 — 168° при 9 мм; p_D^{20} 1,4710 [12]).

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании β -метоксикетонов в растворе муравьиной кислоты в присутствии формиата натрия, в результате реакции формолиза образуются соответствующие β -формоксикетоны.

2. На примере метил- β -диметиламиноэтилкетона найдено, что β -аминокетоны могут подвергаться ацидолизу с образованием β -ацетоксикетонов.

3. Показано, что β -ациоксикетоны отличаются большой реакционной способностью и могут быть применены, в частности, для реакции алкилирования.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 IX 1958

Ս. Գ. Մացոյան, Գ. Ս. Մուսախանյան և Ս. Հ. Վարդանյան

β-ԱՑԻՕՔՍԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք նկարագրել ենք β-ալիօքսիկետոնների տաքացմամբ քացախաթթվի և քացախանհիդրիդի խառնուրդում, քացախաթթվական նատրումի ներկալուծվամբ, β-ացիօքսիկետոնների ստացման եղանակ: Այս ուսումնասիրման նպատակով կատարված են մի շարք β-մեթօքսիկետոնների ինչպես ացետոլիդը, այնպես էլ ֆորմոլիդը:

Ներկա հոդվածամ ցույց է տրված, որ β-ալիօքսիկետոններն ընդունակ են նաև ֆորմոլիդի ուսակցիային: β-Մեթօքսիկետոնները մրջնաթթվական նատրումի ներկալուծվամբ մնշնաթթվի լուծույթում տաքացնելիս առաջանում են համապատասխան β-ֆորմօքսիկետոններ:

Մեթիլ-β-դիմիթիլամինաէթիլկետոնի օրինակի վրա գտնված է, որ β-ամինակետոնները ենթարկվում են ացիդոլիզի, առաջացնելով β-ացիօքսի կետոններ:

Ցույց է տրված, որ β-ացիօքսիկետոններն աչքի են ընկնում մեծ ուսակցիոնունակությամբ և կարող են կիրառվել, մասնավորապես, ակիրման ուսակցիաների համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, С. А. Вартамян, ЖОХ 27, 1816 (1957).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 515.
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. И. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
4. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 495.
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацоян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1936 (1953).
6. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН. АН АрмССР, 9, 105 (1943).
7. И. Н. Назаров, И. И. Зарвцкая, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 201.
8. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.
9. Cardwell, Mc Quilpin, J. Chem. Soc. 1949, 709.
10. Словарь орг. соединений, т. II, стр. 662, Москва, 1949.
11. L. Hatredence, Lion, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 72, 233 (1939) [С. А. 33, 5855 (1939)].
12. И. Н. Назаров, И. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 201.

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и Г. Л. Папаян

Исследования в области аминов и их производных

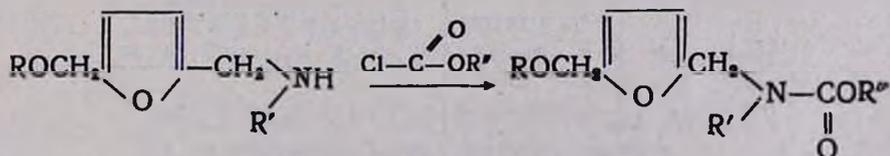
Сообщение VI. Метилловые эфиры алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-карбаминовых кислот

Известно, что этиловый эфир карбаминовой кислоты—уретан является наркотическим средством. Однако за последние годы в литературе встречаются указания на то, что уретан обладает и канцеролитическим свойством. Алкилированные уретаны и некоторые другие производные карбаминовой кислоты, по сравнению с этилуретаном, оказались менее активными [1]. Представляют интерес данные о способности этилуретана задерживать клеточное деление [2, 3], в связи с чем были предприняты попытки использования его против злокачественных опухолей [4,5].

Широкому исследованию подвергнуты, кроме полициклических углеводов, их производных, различного строения уретанов и незначительное число соединений ряда фурана, как производные 5-нитрофурана, 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты, фурфурола, фурфуриламина, фурфурилового спарта и пр. [6].

В связи с этим и в продолжение начатых исследований по синтезу алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-аминов [7] представлялось интересным получение замещенных уретанов для испытания канцеролитических, антимиотических свойств.

Уретаны синтезированы взаимодействием указанных выше вторичных аминов с эфирами хлоругольной кислоты по схеме:

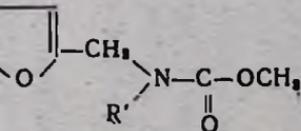


Реакция проводилась с применением эквимолекулярного количества концентрированной щелочи. Уретаны получались с выходами 80—90% теории. В приводимой ниже таблице приведены некоторые физико-химические константы синтезированных соединений.

Уретаны представляют собой соломенно-желтого цвета жидкости, растворимые в органических растворителях и нерастворимые в воде; при стоянии темнеют.

ROCH₂—

R	R'	Выход в %	Температура кипения в °С
CH ₃	CH ₃	93.0	119—121
CH ₃	C ₂ H ₅	82.6	127—129
C ₂ H ₅	CH ₃	95.7	126—128
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	87.1	134—136
C ₃ H ₇	CH ₃	83.6	135—137
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	92.2	144—146
ИЗО-C ₃ H ₇	CH ₃	85.1	130—132
ИЗО-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	80.5	138—140
C ₄ H ₉	CH ₃	80.7	146—148
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	61.0	157—158
ИЗО-C ₄ H ₉	CH ₃	84.4	143—144
ИЗО-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	88.5	151—153



Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %					
			вычис- лено	найдено	C		H		N	
					вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
3	1,1403	1,4860	54,12	53,68	56,33	56,60	7,09	6,88	6,55	6,40
3	1,1132	1,4815	58,40	58,14	58,15	58,17	7,47	7,66	6,16	6,31
3	1,1073	1,4825	58,74	58,55	58,15	58,31	7,48	7,22	6,16	6,45
3	1,0880	1,4780	63,02	62,77	59,75	59,70	7,88	7,96	5,80	5,69
3	1,0947	1,4810	63,36	62,71	59,75	59,58	7,88	7,50	5,80	5,59
3	1,0710	1,4760	67,98	67,47	61,17	61,03	8,23	8,50	5,49	5,50
3	1,0941	1,4780	63,36	62,41	59,77	59,58	7,88	7,47	5,80	5,59
3	1,0661	1,4770	67,98	67,65	61,17	60,95	8,23	8,00	5,49	5,68
3	1,0777	1,4800	67,98	67,29	61,17	60,85	8,23	8,02	5,48	5,19
3	1,0635	1,4770	72,26	72,65	62,45	62,15	8,55	8,67	5,20	5,45
3	1,0774	1,4752	67,98	67,45	61,17	61,25	8,23	8,30	5,48	5,27
3	1,0605	1,4775	72,59	71,83	62,45	62,55	8,55	8,39	5,20	5,29

В экспериментальной части описан синтез метилового эфира метил-5-метоксиметилфурфурил-2-карбаминовой кислоты, по примеру которого получены остальные.

Элементарный анализ полученных соединений произведен сотрудниками аналитического отдела С. Н. Тонакян и Л. С. Аракелян.

Данные исследований канцеролитических свойств будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Метилловый эфир метил-5-метоксиметилфурфурил-2-карбаминовой кислоты. В круглодонную четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, двумя капельными воронками (для хлоругольного эфира и щелочи) и обратным холодильником, помещают 10 г (0,064 моля) метил-5-метоксиметилфурфурил-2-амина в 70 мл абсолютного бензола. При охлаждении колбы водой и перемешивании одновременно прикапывают 6,1 г (0,064 моля) метилового эфира хлоругольной кислоты в 10 мл абсолютного бензола и 2,85 г (0,071 моля) едкого натра в 5 мл воды. По окончании прибавления перемешивание продолжают в течение 15 минут, приливают 20—25 мл воды, отделяют бензольный слой, водный 2 раза экстрагируют эфиром и соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия. Отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 119—121°/3 мм. Выход 12,7 г или 93% теория.

В ы в о д

Синтезировано для испытания канцеролитических и антимиотических свойств 12 метиловых эфиров алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-карбаминовых кислот, не описанных в литературе.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VI 1958

Ս. Լ. Մեջոյան, Վ. Գ. Առիկյան, Հ. Լ. Պապոյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԽԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI. Ալկիլ-5-ալկոքսիմեթիլֆուրֆուրիլ-2-կարբամիլնաբբուցների մերիլէտրերը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Վաղուց հայտնի է, որ կարբամիլնաթվի էթիլ-էսթերը (ուրեթանը) նաբկատիկ միջոց է:

Վերջին տարիների գրականության մեջ հաճախ ենք հանդիպում հաղորդումների այն մասին, որ ուրեթանը ցուցաբերում է նաև կանցերոլիտիկ հատ-

կություն: Առանձնապես հետաքրքրություն է ներկայացնում բջիչների բաժանումը կանխելու նրա ունակությունը, որի կապակցությամբ փորձեր են արվել այն օգտագործել չարորակ ուռուցքների բուժման գործում:

Ուրեթանները և նրանց ածանցյալները միայն մի փոքր մասն են այն բազմաթիվ միացությունների, որոնք մինչև օրս ստացվել և ուսումնասիրվել են իրրև կանցերոլիտիկ և հակամիտոտիկ նյութեր: Այդ միացությունների մեջ ֆուրանի ածանցյալները շատ համեստ տեղ են գրավում. ուսումնասիրված են ֆուրֆուրոլի, նիտրոֆուրֆուրոլի և ֆուրանկարբոնաթթվի միջանի ածանցյալները, որոնք, ի հարկ է, չեն կարող հիմք հանդիսանալ այդ հետաքրքիր խմբի դերը այս բնագավառում բնորոշելու համար:

Այս պատճառով էլ հետաքրքիր էր շարունակել մեր աշխատանքները ֆուրանի շարքի բարդ ամինների հետ և ստանալ ուրեթաններ և մի շարք այլ միացություններ, որոնց ուսումնասիրությունները կարող են հնարավորություն տալ ճշտելու և լրացնելու ֆուրանի ածանցյալների՝ իրրև կոնցերոլիտիկ նյութերի մասին եղած կարծիքը:

Այդ կապակցությամբ սինթեզել ենք գրականության մեջ չնկարագրված 12 ուրեթաններ, որոնց ֆիզիկաքիմիական հատկությունները բնորոշող տրվալները բերված են աղյուսակով:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

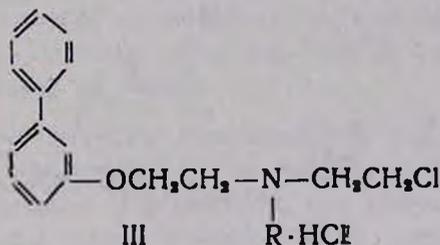
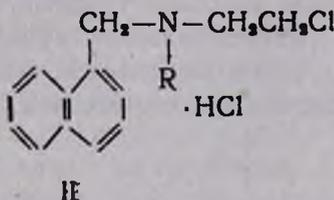
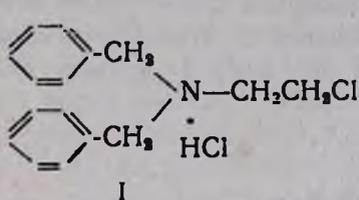
1. Լ. Ա. Գրիցյոն, Вопросы онкологии, II, № 6 (1956).
2. I. W. Green, C. C. Kuschlaugh, Cancer Research, № 4, 9, 199 (1949).
3. A. Haddow, W. Sexton, Nature 157, 500 (1946).
4. W. J. Harrington, W. C. McInony, Cancer N. V. 3, 253 (1950) [Cancer Research 16, 32 (1956)].
5. R. M. Engstrom, A. Kirschlaut, U. W. Mixer, Science 105, 255 (1947) [C. A. 41 3216b (1947)].
6. B. John, Field, A. Boryczka, F. Costa, Cancer Research, suppl., № 2, 30 (1955).
7. Ա. Լ. Մյճոյան, Բ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Լ. Սապայան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 281 (1958)

А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян и Г. Л. Папаян

Исследования в области аминов и их производных

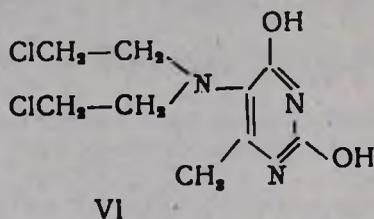
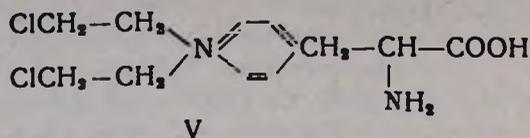
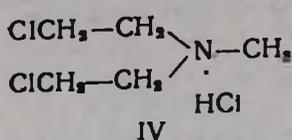
Сообщение VII. Синтез двузамещенных аминокетанолов ряда фурана и их галоидопроизводных

По данным литературы некоторые галоидалкиламины, в частности, β -хлорэтиламины, представляют собой весьма интересную группу веществ, обладающих разносторонней биологической активностью. Из них следует отметить дибенамин-дибензил- β -хлорэтиламин хлоргидрат [1] (I) и ряд N-(β -хлорэтил)-N-алкил- α' -нафтилметиламинов [2] (II), 2-бифенилоксиэтил- β -хлорэтиلالкиламинов [3] (III) как веществ, обладающих противогистаминным действием и одновременно адренолятической активностью.



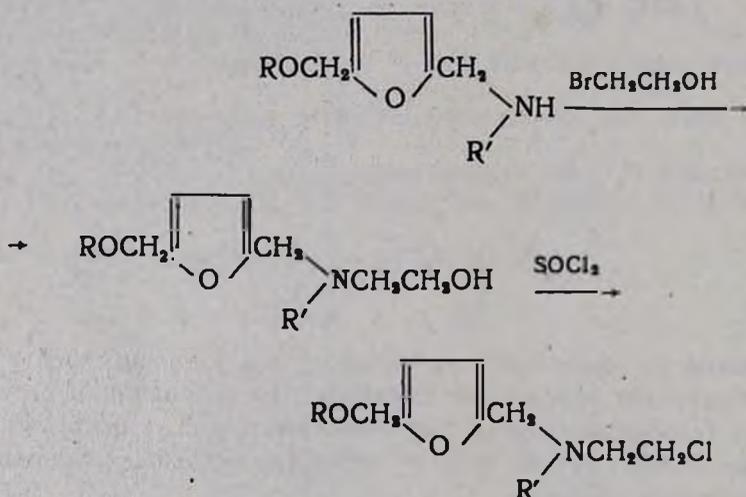
Опыты на животных с экспериментальной гипертензией и отдельные клинические наблюдения показали, что дибенамин и структурно-сходные галоидалкиламины способны длительно снижать кровяное давление, однако они не нашли терапевтического применения из-за ряда побочных свойств.

За последние годы β -хлорэтильные производные привлекают внимание как возможные канцеролитические вещества. Среди них выявлена группа соединений, представляющих интерес с точки зрения действия на рост раковых клеток, из которых многие, как, например, хлоргидрат метил-бис-(β -хлорэтил)-амин—эмбихин (IV), хлоргидрат d, l-л-бис-(β -хлорэтил)-аминофенилаланина—сарколизин (V), 4-метил-5-бис-(β -хлорэтил)-аминоурацил—допан (VI) и другие, отличаются сравнительно простой структурой и доступными путями синтеза.

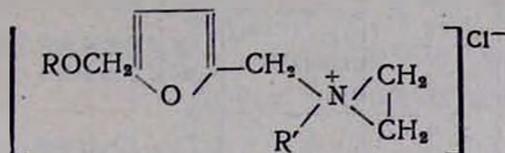


На основании этих предпосылок представляло интерес расширить начатые ранее исследования в области синтеза 5-алкоксиметил-фурурил-2-алкиламинов [4] с целью получения хлорэтильных производных для испытания биологических, в частности, противоопухолевых свойств.

Из возможных способов получения хлорэтильных производных мы выбрали наиболее удобный, обеспечивающий сравнительно высокие выходы—конденсацию вышеуказанных аминов с этиленбромгидрином с последующим замещением гидроксила на хлор в промежуточных двузамещенных аминоэтанолах.



Эквимолекулярные количества этиленбромгидрина и аминов оставались при комнатной температуре в течение 24—30 часов. При этом выход аминоэтанолов достигал 65—75% теории. Обработкой хлористым тионилем аминоспиртов получались хлориды; последние при стоянии частично переходят в кристаллическую форму, растворимую в воде и не растворимую в эфире. По-видимому, имеет место образование этилениминной формы за счет замыкания трехчленного цикла с образованием четвертичной соли с общей формулой



По примеру β -(*N*-метил-5-метоксиметилфурфурил-2)-аминоэтанола и β -хлорэтил-*N*-метил-5-метоксиметилфурфурил-2-амин, описанных в экспериментальной части, получены остальные представители этого небольшого гомологического ряда. Некоторые данные, характеризующие их свойства, приведены в таблицах 1 и 2.

В настоящее время продолжают исследования канцеролитических свойств полученных соединений, по завершению которых данные будут опубликованы отдельно.

Элементарный анализ синтезированных соединений произведен сотрудниками аналитического отдела нашего Института Р. А. Мегроян и Л. С. Аракелян.

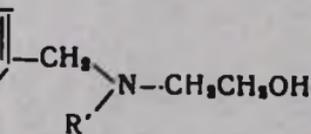
Экспериментальная часть

β -(*N*-Метил-5-метоксиметилфурфурил-2)-аминоэтанол. Смесь 10,0 г (0,064 моля) метил-5-метоксиметилфурфуриламина и 8,0 г (0,064 моля) этиленбромгидрин оставляют при комнатной температуре в течение 24—30 часов. Образовавшуюся густую массу обрабатывают 5—10 мл концентрированной щелочи, экстрагируют 3—4 раза эфиром, соединенные экстракты высушивают над прокаленным сульфатом натрия и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 128—130°/3 мм. Выход 8,5 г или 66,4% теории (считая на амин).

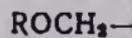
β -Хлорэтил-*N*-метил-5-метоксифурфурил-2-амин. 10,0 г (0,06 моля) β -(метил-5-метоксиметилфурфурил-2)-аминоэтанола растворяют в 60 мл сухого бензола и к раствору, при перемешивании и внешнем охлаждении, прикапывают в течение 15—20 минут 6,5 г (10% избыток) хлористого тионила в 10 мл сухого бензола. Смесь оставляют на ночь и затем нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. После отгонки излишка хлористого тионила и бензола остаток, который представляет собой хлоридрат хлорэтиламина, растворяют в небольшом количестве воды и обрабатывают 5—7 г едкого натра. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, высушивают над прокаленным сульфатом натрия и, отогнав растворитель, перегоняют в вакууме. Продукт кипит при 120—121°/3 мм. Выход 7,0 г или 64,7% теории.

Хлоридрат β -хлорэтил-*N*-метил-5-метоксиметилфурфурил-2-амин. К эфирному раствору амина при перемешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода до слабокислой реакции на конго. Выпавший осадок отсасывают и тщательно промывают сухим эфиром.

Таблица 1

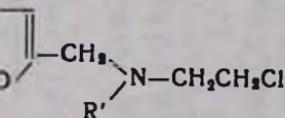


MR _D		Анализ в %					
		C		H		N	
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
53,99	54,97	60,29	59,97	8,53	8,60	7,03	6,89
59,61	58,33	61,96	62,14	8,98	8,71	6,56	6,49
58,73	58,95	61,96	61,77	8,99	8,88	6,56	6,28
63,23	63,83	63,41	63,29	9,31	9,17	6,16	5,99
63,35	62,71	63,41	63,37	9,31	9,08	6,16	6,10
67,96	67,40	64,70	64,81	9,60	9,57	5,80	5,63
63,35	63,94	63,41	63,22	9,31	9,20	6,16	6,35
67,96	67,56	64,70	64,71	9,50	9,57	5,80	6,06
67,84	67,28	64,70	64,63	9,60	9,84	5,80	5,59
72,46	71,98	65,86	65,71	9,87	9,69	5,48	5,55
67,84	67,87	64,70	64,95	9,60	9,42	5,80	5,70
72,46	72,84	65,86	65,61	9,87	9,45	5,48	5,24



R	R'	Выход в %	Температура кипения в °С
CH_3	CH_3	64,7	120—121
CH_3	C_2H_5	62,5	127—128
C_2H_5	CH_3	70,4	129—130
C_2H_5	C_2H_5	71,0	134—135
C_3H_7	CH_3	73,0	136—138
C_3H_7	C_2H_5	69,3	142—144
ИЗО- C_3H_7	CH_3	61,0	131—133
ИЗО- C_3H_7	C_2H_5	60,0	137—138
C_4H_9	CH_3	76,0	145—148
C_4H_9	C_2H_5	73,3	152—153
ИЗО- C_4H_9	CH_3	72,5	141—142
ИЗО- C_4H_9	C_2H_5	70,7	146—148

Таблица 2



Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ в %		Температура плавления хлоргидратов в °С
			вычислено	найдено	Cl		
					вычислено	найдено	
3	1,1074	1,4945	57,33	57,27	16,32	16,32	108—110
3	1,0785	1,4902	61,95	62,13	15,33	15,15	76—78
3	1,0727	1,4860	61,95	62,01	15,33	15,17	69—71
3	1,0543	1,4855	66,57	66,86	14,44	14,45	80—81
3	1,0660	1,4860	66,57	66,18	14,44	14,18	58—60
3	1,0065	1,48 5	71,19	71,47	13,68	13,41	62—64
3	1,0842	1,4925	66,57	66,81	14,44	14,26	67—69
3	1,0568	1,4850	68,99	69,21	13,68	13,39	61—63
3	1,0373	1,4850	71,19	71,77	13,68	13,76	59—61
3	1,0066	1,4850	75,81	75,92	12,97	12,65	—
3	1,0461	1,4910	71,19	71,49	13,68	13,53	75—77
3	1,9964	1,4840	75,81	75,60	12,97	12,73	88—89

В ы в о д

С целью изучения канцеролитических свойств синтезировано 12 β -хлорэтил-N-алкил-5-метоксиметилфурфурил-2-аминов и 12 соответствующих им β -(N-алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2)-аминоэтано-лов, неописанных в литературе.

Ս. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՓՐԻԿՅԱՆ և Գ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

ՀԵՏԱԶՆՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VII. Ֆուրանի շարքի երկտեղակալված ամինաէթանոլների և ցրանց հալոգենային ածանցյալների սինթեզը

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

β -Քլորէթիլամինային միացութիւններն զգալի հետաքրքրութիւն են ներկայացնում իբրև բիոլոգիական ակտիվութիւն ունեցող նյութեր: օրինակ՝ դիբենամինը (I), N-(β -քլորէթիլ)-N-ալիլ- α -նավթիլմիթիլամինները (II) և 2-բիֆենիլօքսիէթիլ- β -քլորէթիլալիլամինները (III) ցուցաբերում են հակահիստամինային ազդեցութիւն, ինչպիսի նաև ունեն ադրենոլիթիկ ակտիվութիւն:

Սակայն վերջին տարիները β -քլորէթիլմիացութիւնները հատուկ ուսումնասիրութիւն առարկա են դարձել որպես հավանական կանցբրոլիտիկ նյութեր: Այդ խմբին պատկանող որոշ թվով միացութիւններ ազդում են քաղցկեղի բջիջների աճի վրա:

Ալդիտի միացութիւններից է էմբիսինը (IV), սարկոլիզինը (V), դոպանը և այլն: Կանցբրոլիտիկ հատկութիւնների հալտնարերումը նման միացութիւնների մոտ, որոնք բոլորն էլ ունեն β -քլորէթիլ խմբեր, խթան հանդիսացան շարունակել ավելի վաղ δ -ալիլօքսիմիթիլ-ֆուրֆուրիլ-2-ալիլ-ամինների սինթեզի բնագավառում մեր սկսած աշխատանքները և այդ ամիններից ստանալ համապատասխան β -քլորէթիլամինային միացութիւններ ու ուսումնասիրել նրանց հակաքաղցկեղային հատկութիւնները:

Այդ նպատակով վերոհիշյալ ամինները կոնդենսացին էթիլենբրոմհիդրինի հետ. ստացված երկտեղակալված ամինաէթանոլների հիդրօքսիլ խմբերը թիոնիլի քլորիդի ներգործութեամբ վեր ածվեցին համապատասխան քլորածանցյալներին:

Վերոհիշյալ ճանապարհով ստացվել է տասներկու δ -միթօքսիմիթիլֆուրֆուրիլ-2-ալիլամինաէթանոլներ և նրանց համապատասխանող 12 β -քլորէթիլ ածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Nickerson, Goodman Feder. Proc., 5, 194 (1946); 8, 308, 321 (1949); J. Pharm. Exptl. Therap. 89, 167 (1947).
2. J. F. Kerwin, T. F. Herdgen, P. V. Heisler, G. E. Vellot, J. Am. Chem. Soc. 72, 940, 3983 (1950).
3. С. В. Анчиков и М. Л. Бвельский, Учебник фармакологии, Медгиз, Москва, 1955, стр. 223.
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 281 (1958).

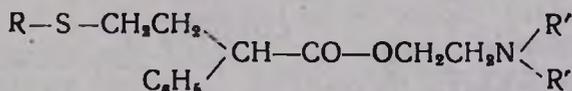
А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян и Н. М. Диванян

Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XVI. Диалкиламиноэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилфенил-
уксусных кислот

Изучение фармакологических свойств аминоэфиров β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот, описанных в предыдущем сообщении [1], показало, что эти препараты, подобно аминоэфирам, не содержащим атома серы замещенных уксусных и п-алкоксибензойных кислот [2], обладают холинолитическими свойствами.

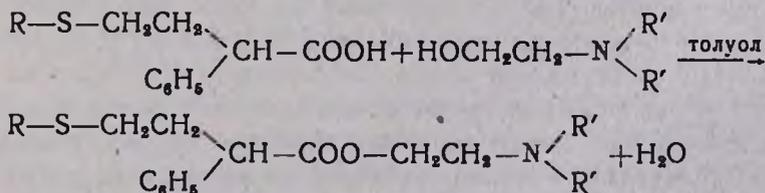
С целью изыскания новых холинолитических соединений мы осуществили синтез аминоэфиров β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот следующего строения:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_2\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9;$

$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Попытка получения аминоэфиров этих кислот путем взаимодействия их хлорангидридов с аминспиртами не имела успеха, так как действие пятихлористого фосфора и, особенно, хлористого тионила на кислоты сопровождалось сильным осмолением, в результате чего выходы хлорангидридов были очень низкими. Значительно более удобным методом синтеза аминоэфиров этого ряда оказалось нагревание кислот с соответствующими аминспиртами в абсолютном толуоле, с одновременной отгонкой образующейся при этерификации воды.

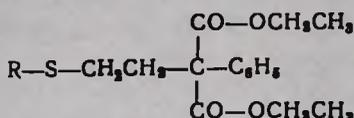


Этим способом синтезировано 12 аминоэфиров, выходы которых колебались в пределах 61—89%. Для характеристики аминоэфиров получены кристаллические дитраты; хлоргидраты, подметилаты и иодэтилаты в подавляющем большинстве оказались некристаллизующимися тягучими маслами.

Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилуксусных кислот. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 200 мл абсолютного спирта и маленькими кусочками прибавляют 9,2 г (0,4 г-ат) металлического натрия. Затем, пустив в ход мешалку, быстро прибавляют 118 г (0,5 моля) диэтилового эфира фенилмалоновой кислоты. Смесь нагревают на водяной бане в течение 2 часов, после чего по каплям прибавляют 0,6 моля β-алкилмеркаптоэтилхлорида. Смесь нагревают в течение 12—16 часов, затем отгоняют спирт. К остатку прибавляют 300 мл воды, отделяют маслянистый слой, водный—экстрагируют эфиром, эфирный экстракт присоединяют к основному продукту, высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Некоторые физические и химические данные, характеризующие синтезированные эфиры, приведены в таблице 1.

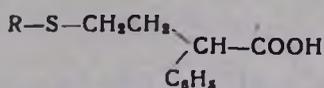
Таблица 1



R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %					
						вычислено	найдено	C		H		S	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	35,6	187	7	1,1131	1,5160	83,48	84,21	61,93	61,88	7,09	6,99	10,32	10,50
C ₂ H ₅	42,9	174	6	1,0988	1,5020	88,50	87,15	62,96	63,22	7,1	7,53	9,87	9,59
C ₃ H ₇	65,0	185—87	4	1,0842	1,5112	92,72	93,56	63,90	64,00	7,69	7,73	9,47	9,76
нзо-C ₃ H ₇	63,7	190	6	1,0825	1,5110	92,72	93,04	63,90	63,98	7,69	7,61	9,47	9,79
C ₄ H ₉	52,6	195	6	1,0744	1,5070	97,33	97,63	64,77	64,50	7,95	8,09	9,09	8,83
нзо-C ₄ H ₉	65,5	192	6	1,0614	1,5065	97,33	98,73	64,77	64,54	7,95	7,86	9,09	9,38

β-Алкилмеркаптоэтилфенилуксусные кислоты. В круглодонную колбу емкостью 750 мл помещают 0,5 моля диэтилового эфира β-алкилмеркаптоэтилфенилмалоновой кислоты, 400 мл 90%-ного спирта и 60 г (1,5 моля) едкого натра. Смесь кипятят на водяной бане в течение 5 часов. Затем отгоняют спирт, к остатку прибавляют 250 мл воды, экстрагируют двумя порциями эфира по 150 мл каждая, водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго, масляный слой отделяют, водный—экстрагируют эфиром несколько раз, соединяют с основным продуктом и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки растворителя оставшееся масло нагревают под уменьшенным давлением до полного декарбоксилирования, после чего перегоняют в вакууме. Физико-химические данные приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %					
						вычислено	найдено	C		H		S	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	80,3	180*	2	—	—	—	—	62,86	62,84	6,66	6,81	15,24	15,10
C ₂ H ₅	87,2	190**	3	—	—	—	—	64,28	64,07	7,15	7,28	14,30	14,62
C ₃ H ₇	74,9	175	3	1,0997	1,5380	67,84	68,38	65,54	65,52	7,56	7,41	13,44	13,27
изо-C ₃ H ₇	85,7	196	4	1,0944	1,5390	67,86	69,22	65,54	65,66	7,56	7,13	13,44	13,43
C ₄ H ₉	89,1	198—200	3	1,0906	1,5340	72,47	72,58	66,66	66,69	7,93	8,03	12,70	12,49
изо-C ₄ H ₉	75,3	204	4	1,0730	1,5315	72,47	72,82	66,66	66,39	7,93	7,72	12,70	12,93

* т. пл. 55°.

** т. пл. 51°.

Аминоэфиры β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную водоотделителем и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,01 моля кислоты, 0,02 моля аминок спирта и 50 мл абсолютного толуола. Смесь кипятят в течение 42—45 часов, затем обрабатывают раствором едкого натра и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают прокаленным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты, иодметилаты, иодэтилаты и цитраты аминоэфиров были получены обычным путем, взаимодействием аминоэфиров с хлористым водородом, иодистыми алкилами и лимонной кислотой в эфирной среде.

Формулы и физико-химические данные, характеризующие аминоэфиры и их соли, приведены в таблице 3. Результаты биологических испытаний синтезированных препаратов будут опубликованы отдельно. Элементарные анализы и определения физических констант проведены сотрудниками аналитической лаборатории нашего Института А. Г. Алоян, Р. А. Мегроян и Н. Г. Галфаян.

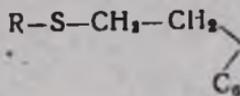
Выводы

1. Синтезировано 12 неописанных в литературе диалкиламиноэтиловых эфиров β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот.

2. В качестве промежуточных веществ впервые получены диэтиловые эфиры β-алкилмеркаптоэтилфенилмалоновых кислот и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусные кислоты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VII 1958

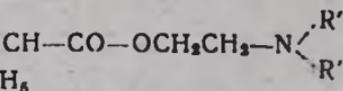


R	R'	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в м.м	n_D^{20}	d_4^{20}
CH ₃	CH ₃	61.5	170	2	1,0600	1,5210
CH ₃	C ₂ H ₅	65.1	179—80	2	1,0367	1,5165
C ₂ H ₅	CH ₃	63.3	170—171*	2	1,0401	1,5180
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	71.4	183	2	1,0286	1,5140
C ₃ H ₇	CH ₃	68.3	180	2	1,0291	1,5140
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	81.2	196	3	1,0145	1,5105
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	80.3	181	3	1,0—60	1,5130
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	84.7	210	4	1,0113	1,5075
C ₄ H ₉	CH ₃	89.3	204**	3	1,0190	1,5115
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	87.9	218	3	1,0063	1,5085
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	83.2	179	2	1,0206	1,5120
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	79.8	182	2	1,0105	1,5090

* Т. пл. подэтилата 125°.

** Т. пл. подэтилата 79°.

Таблица 3



M.P. D		Анализ в %						Т. пл. солей в °С	
		С		Н		N			
вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	хлоргидратов	цитратов
81.16	81.83	64.05	64.16	8.18	8.30	4.99	4.96	—	67
90.38	90.23	66.02	66.30	8.73	8.84	4.53	4.34	86	105
85.77	86.07	65.09	65.01	8.47	8.17	4.74	4.95	—	94
95.01	94.68	66.87	66.85	8.98	8.90	4.33	4.05	—	99,5
90.39	90.53	66.02	66.24	8.73	8.87	4.53	4.10	65	75
99.63	99.58	67.65	67.55	9.20	9.19	4.15	4.02	—	79
90.39	90.65	66.02	66.10	8.73	8.67	4.53	4.75	—	85
99.62	99.40	67.65	67.95	9.20	9.40	4.15	3.99	—	110
95.01	95.18	66.87	66.77	8.98	9.07	4.33	4.45	76	65
104.24	104.22	68.37	68.51	9.40	9.70	3.99	3.95	—	99
95.01	95.11	66.87	66.64	8.98	8.89	4.33	4.15	95	66,5
104.24	103,87	68,37	68,38	9,40	9,23	3,99	4,31	—	98

Ա. Լ. Մնճոյան, Գ. Տ. Թաղևադյան և Ն. Մ. Դիվանյան

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԱՑԱԽԱՅՔՈՒՆՆԵՐԻ
ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

Հաղորդում XVI:Յ-Ալկիլմերկապտոէթիլֆենիլքացախաբուցների
դիակիլամինաէթիլէսթերները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նոր խոլինալիտիկ միացութիւններ ստանալու նպատակով սինթեզել ենք
Յ-ալկիլմերկապտոէթիլֆենիլքացախաթթուների մի շարք ամինաէսթերներ:
Տեղակալված քացախաթթուներն ստացել ենք մալոնալին սինթեզի միջոցով,
ընդ որում որպէս միջանկյալ նյութեր պատրաստել և նկարագրել ենք մի շարք
նոր Յ-ալկիլմերկապտոէթիլֆենիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերներ և Յ-ալ-
կիլմերկապտոէթիլֆենիլքացախաթթուներ:

Սինթեզված 12 ամինաէսթերների բնորոշման նպատակով ստացել ենք
նրանց բյուրեղալին ցիտրաաները:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнџоџян, Г. Т. Татевосџян, Н. М. Дивџяџян, Изв. АН АрмССР, СХН 10 267 (1957).
2. А. Л. Мнџоџян, В. Г. Африкџян, А. Н. Оџанесџян, ДАН АрмССР 21, 121 (1955).

А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян и Н. М. Диванян

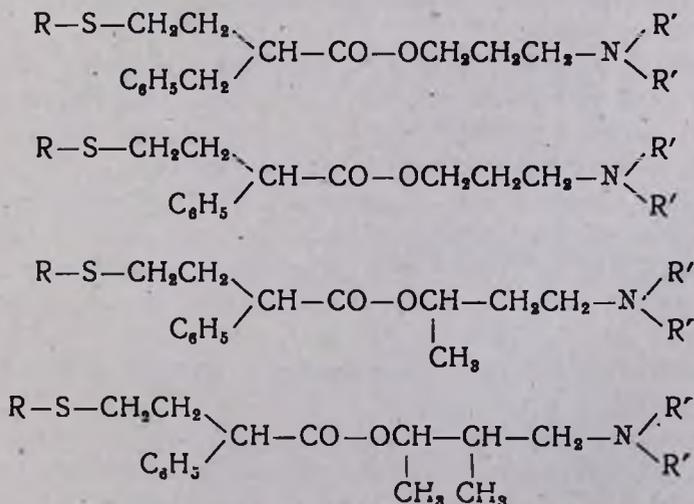
Исследования в области производных замещенных уксусных кислот

Сообщение XVII. Диалкиламинопропиловые эфиры β-алкилмеркапто-
этилбензил- и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот

Приступая к синтезу ряда серусодержащих двузамещенных ук-
сусных кислот, мы преследовали цель изучения их биологических
свойств и выявления закономерностей, определяющих зависимость меж-
ду их строением и биологическими свойствами.

Как известно из литературы [1, 2], в вопросе выявления холино-
литических свойств, в частности, в соединениях, содержащих третич-
ный азот в виде amino- и амидогруппировок, главную роль играют
количество, а также взаимное расположение элементов и групп, вхо-
дящих в aminoалкильные остатки данного соединения. С этой точки
зрения нам представлялся интересным синтез и изучение холинолити-
ческих свойств диалкиламинопропиловых эфиров β-алкилмеркаптоэтил-
бензил- и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот.

В этом сообщении мы приводим данные, характеризующие неко-
торые химические и физические свойства соединений ряда amino-
эфиров β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот с γ-диалкилами-
нопропанолами и β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот с γ-ди-
алкиламино-, α-метил-γ-диалкиламино-, α,β-диметил-γ-диалкиламино-
пропанолами с общими формулами



где $R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{изо-C}_4\text{H}_9$;

$R' = \text{CH}_3$, C_2H_5 .

Аминоэфиры β -алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот получались взаимодействием аминоспиртов с хлорангидридами соответствующих кислот в абсолютном бензоле [3]. Этим путем синтезировано 12 аминоэфиров, выходы которых колебались в пределах 60—90%.

β -Алкилмеркаптоэтилфенилуксусные кислоты переводились в аминоэфиры нагреванием кислот с аминоспиртами в абсолютном толуоле с одновременной отгонкой образующейся воды. Этим путем получено 36 аминоэфиров.

С целью характеристики синтезированных соединений, а также изучения фармакологических свойств, полученные аминоэфиры переведены в кристаллические цитраты. Хлоргидраты и иодалкилаты представляют собой некристаллизующиеся тягучие масла.

Экспериментальная часть

Диалкиламинопропиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот. В 100 мл круглодонную колбу, снабженную вододелителем и обратным холодильником, помещают 0,01 моля β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусной кислоты, 0,02 моля соответствующего аминоспирта и 50 мл абсолютного толуола и кипятят в течение 48—50 часов, затем обрабатывают раствором едкого натра и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира медленно, при перемешивании и охлаждении, прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до слабокислой реакции на лакмус. Выделяется масло, которое в некоторых случаях при стоянии кристаллизуется. Кристаллические хлоргидраты отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром.

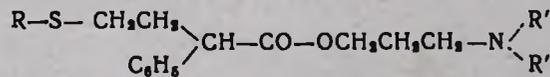
Иодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира прибавляют иодистый алкил, взятый с избытком. При стоянии выпадает осадок, который отфильтровывают и промывают эфиром. Иодалкилаты большинства аминоэфиров оказались маслами.

Цитраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают эфирный раствор лимонной кислоты. Выпавший белый осадок отфильтровывают и несколько раз промывают абсолютным эфиром. Некоторые из полученных цитратов оказались сильно гигроскопичными.

Некоторые физико-химические данные и формулы аминоэфиров и их солей приведены в таблицах 1, 2, 3, 4.

Элементарные анализы и определения физических констант выполнены сотрудниками аналитической лаборатории нашего Института С. Н. Тонакян, Л. С. Аракелян и Н. Г. Галфаян.

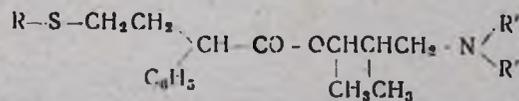
Таблица 2



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Т. пл. цитратов в °С
							вычислено	найдено	C		H		N		
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	40,5	184	2	1,0494	1,5180	85,77	85,31	65,08	64,90	8,47	8,54	4,74	4,97	113
CH ₃	C ₆ H ₅	53,4	191*	2	1,0221	1,5110	95,00	94,81	66,87	66,68	8,98	9,08	4,33	4,61	105
C ₆ H ₅	CH ₃	61,6	183	2	1,0338	1,5150	90,39	90,26	66,02	65,83	8,73	8,67	4,53	4,68	107
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	62,3	185	2	1,0150	1,5130	99,63	99,94	67,65	68,04	9,20	8,90	4,15	3,98	103
C ₆ H ₅	CH ₃	41,2	187	3	1,0131	1,5100	95,10	95,48	66,87	67,01	8,98	9,15	4,33	4,19	104
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40,4	205	3	1,0114	1,5115	104,24	104,20	68,37	68,42	9,40	9,23	3,99	3,83	98
изо-C ₆ H ₇	CH ₃	52,3	192-93	3	1,0145	1,5095	95,01	95,28	66,87	66,99	8,98	8,71	4,33	4,60	107,5
изо-C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	58,6	203-204	3	1,0034	1,5070	104,24	104,26	68,37	68,50	9,40	9,62	3,99	4,17	102
C ₆ H ₅	CH ₃	69,3	216	4	1,0134	1,5085	99,63	99,36	67,65	67,81	9,20	9,08	4,15	4,05	103
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	70,5	210	3	0,9975	1,5065	108,86	108,97	69,04	68,88	9,60	9,75	3,83	4,10	96
изо-C ₆ H ₇	CH ₃	68,7	184	3	1,0116	1,5090	99,63	99,62	67,65	67,35	9,20	9,46	4,15	4,32	110
изо-C ₆ H ₇	C ₆ H ₅	71,4	206	5	1,0019	1,5040	108,86	108,04	69,04	68,76	9,60	9,85	3,83	5,02	101

* Т. пл. нодэтилата 111°.

Таблица 4



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Т. пл. цитратов в °С
							вычислено	найдено	C		H		N		
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	78,9	176	3	1,0172	1,5085	95,00	94,88	66,87	66,65	8,98	8,91	4,33	4,46	—
CH ₃	C ₂ H ₅	80,0	193	3	1,0089	1,5080	104,24	103,87	68,37	68,23	9,40	9,10	3,99	3,76	98
C ₂ H ₅	CH ₃	83,7	195	4	1,0080	1,5080	99,63	99,80	67,65	67,37	9,20	9,23	4,15	4,33	79
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85,8	197	3	1,0056	1,5045	108,86	107,83	69,04	69,27	9,60	9,85	3,83	4,08	99
C ₂ H ₇	CH ₃	79,3	178—79	2	0,9982	1,5060	104,24	104,58	68,37	68,61	9,40	9,32	3,99	4,30	68
C ₂ H ₇	C ₂ H ₅	80,1	192	3	0,9901	1,5035	113,48	113,43	69,65	69,42	9,76	9,83	3,69	3,79	83
н-но-C ₃ H ₇	CH ₃	77,3	195	3	1,0017	1,5065	104,24	104,34	68,37	68,12	9,40	9,52	3,99	4,06	110
н-но-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	81,4	196	3	0,9806	1,5030	113,48	113,42	69,65	69,96	9,76	10,03	3,69	3,92	86
C ₂ H ₉	CH ₃	91,5	210	4	0,9872	1,5025	108,86	109,37	69,04	69,15	9,60	9,70	3,83	3,96	—
C ₂ H ₉	C ₂ H ₅	87,9	218	4	0,9818	1,4980	118,09	117,54	70,23	70,18	9,92	10,14	3,56	3,80	81
н-но-C ₄ H ₉	CH ₃	86,5	198	3	0,9883	1,5020	108,87	109,15	69,04	69,23	9,60	9,67	3,83	3,85	76
н-но-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	89,0	211	3	0,9790	1,5000	118,10	118,25	70,23	70,28	9,92	10,02	3,56	3,45	86

В ы в о д

Синтезировано 12 неописанных в литературе диалкиламинопропиловых эфиров β-алкилмеркаптоэтилбензилуксусных кислот и 36 диалкиламинопропиловых эфиров β-алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VII 1958

Ա. Լ. ՄճՁոյան, Գ. Տ. Թադևիվոսյան, և Կ. Մ. Դիվանյան

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ ՔԱՑԱԽԱԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՎԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

Հաղորդում XVII: β-Ալկիլմերկապրոտէրիբենզիլ-և β-ալկիլմերկապրոտէրիֆենիլ-րացախարուների դիալկիլամինապրոպիլ էսթերները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Խոլիմալիտիկ հատկություններ ունեցող նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզվել են ք β-ալկիլմերկապրոտէթիլբենզիլքացախաթթվի Դ-դիալկիլամինապրոպիլ էսթերներ, ինչպես նաև ալկիլմերկապրոտէթիլֆենիլքացախաթթվի Դ-դիալկիլամինա-, α-մեթիլ-Դ-դիալկիլամինա- և α,β-դիմեթիլ-Դ-դիալկիլամինապրոպիլ էսթերներ:

Սինթեզված նոր 48 ամինաէսթերների բնորոշման և նրանց ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության համար պատրաստել ենք այդ ամինաէսթերների բյուրեղալին ցիտրատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР 20, 4, 127 (1955).
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, ДАН АрмССР 21, 3, 129 (1955).
3. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, Н. М. Диванян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 267 (1957).

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

„СИНТЕЗЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ“ ВЫП. II

Главный редактор А. Л. МНДЖОЯН

Издательство АН Армянской ССР, Ереван, 1957 г., 95 стр.

Во второй выпуск „Синтезов гетероциклических соединений“, как и в первый, включено описание лабораторных методов синтеза различных производных фурана, являющихся или могущих явиться промежуточными соединениями для дальнейших синтезов: гомологов фурана, аминов трех типов с фурановым радикалом и производных фурфуроилового спирта, фуранкарбоновых, фурилжирных кислот и их эфиров, а также хлорангидридов, с содержащими различные функциональные группы углеводородными радикалами в фурановом или тетрагидрофурановом кольце.

Расположение материала выпуска и описание способов получения такое же, что и в первом выпуске. Литература использована до 1955 г.

Данный выпуск обладает теми же достоинствами, что и первый. Кроме того бросается в глаза большее внимание, проявленное к сборнику в процессе печатания: в нем нет мелких погрешностей, нашедших место в первом выпуске.

Отсутствие в этом выпуске статей иногородних и иностранных ученых, обещавших принять участие в составлении выпусков следует объяснить, очевидно, предварительной подготовленностью к печати данного выпуска.

Хочется пожелать, чтобы в последующих выпусках были описаны синтезы не только производных фурана, но и других гетероциклических соединений, что соответствовало бы и серийному заглавию выпусков.

В. Д. Азатян

ХРОНИКА

Всесоюзное совещание, посвященное препарату
„Ганглерон“ и опыту его клинического применения

Со 2 по 6 октября сего года в г. Ереване, в Академии наук Армянской ССР проходило совещание, посвященное новому препарату—ганглерону и опыту его клинического применения.

В совещании принимали участие ученые Москвы, Ленинграда, Еревана, Киева, Баку, Тбилиси, Ташкента, Харькова, Минска, Сталино, Куйбышева, Чебоксар и др. городов. Совещание заслушало более 20 докладов, посвященных химии, фармакологии и клиническому применению ганглерона.

Совещание открыл президент Академии наук Армянской ССР академик В. А. Амбарцумян, который в своем вступительном слове сказал, что коллектив Института тонкой органической химии пришел к десятилетнему юбилею Института с большими творческими успехами. Призывая коллектив к дальнейшей плодотворной деятельности, он высказал мысль, что только в содружестве химиков с фармакологами, биохимиками и клиницистами возможна работа по изысканию новых активных лекарственных средств.

Доклад директора Института тонкой органической химии академика А. Л. Миджояна и канд. хим. наук В. Г. Африкян был посвящен синтезу ганглерона и его некоторых аналогов.

В докладе было отмечено, что изыскание новых лекарственных средств, блокирующих в частности Н-(никотиночувствительные) холинорецепторы, является важной проблемой. Известно, что Н-холинорецепторы в различных тканях блокируются разными веществами, что свидетельствует о различиях в биохимической природе этих рецепторов, в силу чего холинорецепторы каждой ткани отражают своеобразие химизма данной ткани, что особенно ясно выявляется при исследовании действия холинолитиков на различные холинорецепторы. Для иллюстрации докладчик привел ряд примеров, перечень препаратов, различных структур, способных блокировать Н-холинорецепторы вегетативных ганглиев различных органов, выполняющие те или другие физиологические функции. Соответственно и удачно построенная структура избирательно действующего препарата может, при нарушении нормальной функции органа или системы, привести его в исходное состояние. В настоящее время жизнью диктуется изыскание лекарственных средств, блокирующих такие холинэргические структуры, нарушение функций которых вызывает спазмы мозговых, сердечных, почечных и др. сосудов.

На основе накопившегося в Институте тонкой органической химии экспериментального материала по синтезу большой группы холинолитиков выясняется, что одной из таких групп веществ являются амниоэфир *п*-алкоксибензойных кислот, хлористоводородные и четвертичные аммониевые соли которых обладают холинолитическими свойствами.

Были синтезированы группы веществ, в которых алкоксирадикал варьировался от метила до октила, включая радикалы изостроения.

После многих кропотливых и многообразных варьирований в структуре соединений этого ряда был получен хлоргидрат α,β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира *п*-изобутоксibenзойной кислоты, названный „Ганглероном“. Были получены также четвертичные соли указанного соединения, которые своей активностью превосходят хлоргидрат этого же соединения; по всей вероятности они поведут себя также активно и в клинике. Был синтезирован ряд аналогов ганглерона.

Докладчик выражает надежду, что дальнейшие фармакологические исследования могут выявить новые, более эффективные аналоги ганглерона, которые позволят вплотную подойти к решению вопроса лечения сердечно-сосудистых и других заболеваний.

Доклад М. Я. Михельсона (Ленинград) был посвящен применению холинолитических веществ в клинике и особенностям фармакологического действия ганглерона. Поскольку многие патологические состояния связаны с гиперфункцией холинэргических нейронов, применением холинолитиков, блокирующих проведение импульсов в синапсах, можно снизить патологически повышенный тонус соответствующих нервов до нормы. Холинолитические лекарственные вещества могут явиться средством не только симптоматической, но и патогенетической терапии. Говоря об особенностях действия ганглерона, докладчик концентрирует внимание на его сильном анестезирующем и Н-холинолитическом свойствах. Последнее обуславливает его выраженное действие и на центральную нервную систему, что может быть использовано для лечения некоторых судорожных состояний в особенности в сочетании с веществами М-холинолитического действия. Ганглерон блокирует холинорецепторы сосудистых рефлексогенных зон мозгового вещества надпочечника. Докладчик считает необходимым дальнейший анализ механизма прямого мышечного действия ганглерона, изучение его избирательной способности блокировать холинорецепторы тонических мышечных волокон, а также выяснение того, в какой степени ганглерон как анестетик может вмешиваться в основные энергетические процессы, в процессы обмена макроэргических полифосфорных соединений.

Н. Е. Акопян (Ереван, ИТОХ) представила обширный экспериментальный материал по фармакологической характеристике ганглерона, устанавливающий, что ганг-

лерон является анестезирующим веществом, оказывает избирательное блокирующее влияние на Н-холинореактивные системы. Ганглерон нарушает проведение по блуждающему нерву на уровне ганглиев и не действует на М-холинорецепторы на уровне мюневральных синапсов, блокирует Н-холинорецепторы синокаротидных клубочков, бронхов и кишечника и центральной нервной системы, затрудняет проведение импульсов в симпатических ганглиях. Он блокирует Н-холинорецепторы поперечнополосатых мышц, но не обладает курарезирующим действием, обладает резко выраженным и кратковременным гипотензивным действием, сравнительно мало токсичен, LD₅₀ на мышах при подкожном введении 140 мг/кг веса.

С. А. Мирзоян, Т. С. Татевосян и С. В. Довлатян (Ереван, Мединститут) представили интересный экспериментальный материал по влиянию ганглерона на межнейронные синапсы вегетативных ганглиев и гладкую мускулатуру. Опыты проводились по ним же разработанной оригинальной методике на кишечном отрезке и полученные данные показали, что под влиянием ганглерона в первую очередь блокируются парасимпатические, несколько позже симпатические узлы и позже всех выключаются ауэрбаховские сплетения. Результаты опытов могут обосновывать лечебное действие ганглерона при нарушениях функций пищеварительного тракта. В опытах на животных с изолированным малым желудком по Павлову и фистулой кишки обнаружено, что ганглерон вызывает заметное торможение секреции желудка и угнетение нервно-двигательного аппарата желудочного тракта.

Р. А. Алексаян (Ереван, ИТОХ) изучал влияние ганглерона на коронарное кровообращение в эксперименте. Полученные данные устанавливают, что ганглерон в дозе 1,5 мг/кг при внутривенном введении расширяет коронарные сосуды и увеличивает объемную скорость оттока крови из коронарного синуса на 25—30% по сравнению с исходной величиной в течение одного часа, причем этому расширению коронарных сосудов предшествует их кратковременное сужение.

При сочетании ганглерона с лекарственными средствами, широко применяемыми для купирования приступа стенокардии, как, например, нитроглицерин, папаверин, папаверин, наилучшие результаты в эксперименте были получены при сочетании с папаверином, при котором объемная скорость оттока крови из коронарного синуса увеличивается на 30—50% в течение часа, при этом (это важно отметить) без предварительного сужения коронарных сосудов. Анализ механизма действия ганглерона на коронарные сосуды позволяет предположить, что в этом действии преимущественная роль принадлежит парасимпатическим нервам.

О. М. Авакян (Ереван, ИТОХ) представил материал по изучению противоаритмического действия ганглерона в эксперименте. Аритмия сердца вызывалась внутривенным введением кошке аконитина в дозе 0,04—0,1 мг/кг или адреналина в дозе 15—20 мг/кг на фоне вдыхания паров хлороформа и, наконец, раздражением правого уха сердца прямоугольными электрическими импульсами от генератора.

Регистрировались изменения электрокардиограммы, кровяного давления, и в ряде опытов изменения частоты и амплитуды сокращений предсердий и желудочков. Выяснилось, что ганглерон проявляет выраженные противоаритмические действия лишь при аритмиях, вызванных адреналином и электрическим раздражением правого сердца, но не уменьшает токсическое действие аконитина.

В докладе С. Н. Асратяна, Н. А. Гаспаряна, В. Н. Самвелян (Ереван ИТОХ) были представлены данные по лечению экспериментальной гипертонии, вызванной у крыс, кроликов и собак ганглероном. В опытах на крысах при повторных внутримышечных введениях ганглерона в дозе 1—1,5 мг/кг наблюдалось снижение повышенного кровяного давления примерно на 15—20%, введение же 3—6 мг/кг приводило к стойкому снижению артериального давления до нормального уровня и эффект продолжался в течение 4—6 дней. При повторных внутримышечных введениях той же дозы 3—6 мг/кг кроликам и собакам отмечалось такое же стойкое понижение повышенного кровяного давления до нормального уровня, продолжавшееся в течение 6—7 дней с последующим постепенным подъемом его до исходного уровня. Приведенный материал показывает, что у лабораторных животных с экспери-

ментальной гипертензией при повторных введениях ганглерона можно достигнуть длительного гипотензивного эффекта.

И. А. Држевецкая (Сталино) учитывая, что ганглерон, ослабляя передачу нервных импульсов в ганглиях вегетативной нервной системы, может менять течение обменных процессов в организме, изучала влияние ганглерона на характер инсулиновой гипогликемии и адреналиновой гипергликемии у здоровых кроликов и при аллоксановом диабете.

Установлено, что однократное введение ганглерона не влияет на уровень сахара в крови. Предварительное введение животным ганглерона заметно повышает их чувствительность к инсулину, увеличивая степень инсулиновой гипогликемии; такое действие ганглерона проявляется как у здоровых, так и у диабетических животных. Введение ганглерона не меняет характер адреналиновой гипергликемии у кроликов. Приведенные данные об изменении реактивности к инсулину после введения ганглерона должны учитываться клиницистами в случаях сочетания лечения ганглероном и инсулином.

На совещании значительная часть докладов была посвящена опыту клинического применения ганглерона и главным образом применению его при стенокардии.

Н. М. Давыдовский (Ленинград), впервые применявший ганглерон при коронарной болезни, в обстоятельном докладе представил результаты своих наблюдений в условиях стационара на 140 больных грудной жабой, сопровождавшейся в большинстве случаев частыми болевыми приступами, где ганглерон оказывал весьма эффективное действие. Однако результат лечения ганглероном зависит от патогенетических особенностей грудной жабы у больных.

Наилучшие результаты наблюдались у больных с ангионевротической формой стенокардии, худшие результаты—у больных стенокардией на почве коронарного атеросклероза, в случаях резко выраженных невротических явлений гипертонической болезни, у больных перенесших инфаркт миокарда. Лечение же стенокардии у больных с острым инфарктом миокарда дает хорошие результаты. Хорошие результаты были получены также у больных с рефлекторной стенокардией, стенокардией в сочетании с климактерическим неврозом, у больных, у которых возникновение болевых приступов было обусловлено условнорефлекторным механизмом и, наконец, когда стенокардия сочеталась с сахарным диабетом и в этих случаях была налажена эффективная инсулинотерапия.

Отмечался небольшой гипотензивный эффект. Были прослежены отдельные результаты лечения в течение двух лет с хорошими показателями. Однако после выписки из стационара больные нуждались в продолжении лечения ганглероном. Установлено, что при длительном, от несколько месяцев до 2—3 лет, применении ганглерона не наблюдаются кумулятивные и др. побочные явления, не создается привыкание к препарату и не снижается его лечебный эффект. Длительность лечения ганглероном в стационаре от 16 до 30 дней. Докладчик представил схему лечения стенокардии ганглероном.

В двух докладах из госпитальной терапевтической клиники Ереванского медицинского института А. Т. Симонян, В. П. Бунатян, А. М. Аветисян, Р. П. Стамболцян, Е. Н. Апинян—, «О лечебном действии ганглерона при некоторых внутренних заболеваниях» и «Изучение действия ганглерона на коронарную недостаточность в свете острых клинико-электрокардиографических наблюдений» был представлен материал подтверждающий терапевтический эффект ганглерона у больных со стенокардией и при сочетании ее с гипертонической болезнью, где боль снижается со снижением артериального давления.

Подтверждается также отсутствие или незначительность и кратковременность эффекта от ганглерона при резких склеротических изменениях в сосудах коронарной системы и при гипертонической болезни II—III степени, что подтверждается и клинико-электрокардиографическими исследованиями.

Эти исследования показали также, что ганглерон в количестве 2 мл 1,5% раствора при внутримышечном введении не оказывает никакого воздействия на ненару-

тление коронарное кровообращение, при коронарной же недостаточности через 30 минут оказывает отчетливое действие, которое еще больше развивается через 3 часа после введения. Иногда в течение первых 30 минут отмечается некоторое ухудшение, сменяющееся улучшением. Положительное действие особенно отмечается в тех случаях, где мало органических изменений и преобладают функциональные сдвиги. Повторное применение препарата на фоне действия первой дозы поддерживает и удлиняет эффект.

Ганглерон оказал положительный эффект при язвенной болезни; через 5—6 дней проходили боли, изжога, прекращалась рвота, наступало рубцевание. Старые большие и калезные язвы не рубцевались. Лучший эффект достигается при сочетании лечения ганглероном с применением гемотрансфузии.

Интересный материал об эффективном действии ганглерона при лечении язвенной болезни представили С. М. Рысс и А. Т. Поваляева (Ленинград). Ганглерон, проявляя анальгезирующее действие, нормализует повышенную секреторную и кислотообразующую функцию желудка, снижает повышенную переваривающую способность желудочного сока, дает высокий процент обратного развития ниши.

В докладах Л. А. Варшамова, Л. И. Фишера, Г. П. Животова (Саратов), М. И. Ршетовой (Москва), Е. И. Кореловой и Н. Н. Емельяновой (Ленинград), Н. Б. Журавлевой (Ленинград), И. Т. Пузыревой (Ленинград), Ф. Я. Розенблат и С. С. Барац (Свердловск), Л. А. Покотинской (Ленинград), А. Л. Михнева и Р. М. Птуха (Киев), А. Д. Жгенти и Г. В. Гургенидзе (Тбилиси), Д. М. Абдулаева и Г. М. Рзаева (Баку), А. Б. Бахадырова и Ч. Г. Тереховой (Ташкент), Л. С. Воронова (Сталино), Л. Т. Малая, Е. И. Соколовской, М. И. Ляшенко (Харьков), Р. Б. Ахмедзянова и И. А. Кузьмина (Куйбышев) и К. В. Маркова (Чебоксары) приводились весьма убедительные данные, подтверждающие эффективность лечения ганглероном стенокардии при ее тяжелых и упорных формах, обусловленных функциональным расстройством и органическим поражением коронарных сосудов.

Изменение пульса и артериального давления, а также данные БКТ позволяют высказать предположение, что ганглерон помимо Н-холинолитического действия оказывает на миокард отрицательно-хронотропное и отрицательно-инотропное действие. Увеличение диастолы может способствовать улучшению питания миокарда (М. Н. Ршетова). У больных, у которых стенокардия сочетается с гипертонической болезнью, целесообразно вместе с ганглероном применять препараты раувольфии, оксигенотерапию (А. Л. Михнев и Р. М. Птуха). Весьма эффективно сочетание подкожного введения препарата с внутривенными блокадами 0,25% раствором ганглерона зон гиперестезии области сердца (И. В. Журавлева). Наиболее удобным и эффективным методом применения ганглерона при стенокардии является сочетание парэнтерального введения с дачей его внутрь. Целесообразно проводить лечение ганглероном в условиях стационара. Опыт применения в условиях санатории позволяет рекомендовать включение ганглерона в арсенал средств, применяемых в специализированных кардиологических учреждениях (Л. А. Покотинская).

Н. Н. Аносов (Ленинград) поделился опытом применения ганглерона в клинике нервных болезней. Положительный лечебный эффект применения ганглерона был достигнут при синдроме сосудистого спазма: мигрень, болезнь Рейно, перемежающаяся хромота.

Если ганглерон сам по себе не оказывал существенного лечебного эффекта при гиперкинезах, повышении мышечного тонуса пирамидного и экстрапирамидного характера, то в сочетании с другими холинолитиками давал хороший лечебный эффект.

И. Х. Геворкян (Ереван), А. И. Гравов и А. М. Тарнопольская (Сталино), Р. Б. Ахмедзянов и И. А. Кузьмин (Куйбышев) испытывали терапевтическую эффективность ганглерона при облитерирующем эндоартериите с весьма ободряющими результатами. После введения ганглерона (внутриартериально—И. Х. Геворкян) наступают выраженные изменения со стороны трофики пораженной конечности, за что говорят изменение цвета, повышение температуры кожи, появление потоотделения

улучшение роста ногтей, волос. Лучший эффект получался в ранних стадиях заболелания.

Э. Д. Костин (Ленинград) на основании своих наблюдений приходит к выводу, что ганглероном целесообразно проводить предоперационную подготовку больных с подозрением на инфаркт миокарда со стенокардией, а также лечение больных с подобными нарушениями коронарного кровообращения во время операции и в послеоперационном периоде. Ганглерон следует принять для дифференциальной диагностики хирургических болезней с болезнями коронарного кровообращения. Препарат может быть использован по „скорой“ помощи при терминальных состояниях для улучшения сердечной деятельности.

В заключение совещание констатировало, что ганглерон обладает холинолитическим и местноанестезирующим действием.

Он особенно сильно блокирует некоторые периферические и центральные никотиночувствительные холинорецепторы.

Ганглерон в эксперименте снимает спазм коронарных сосудов, вызванный раздражением блуждающего нерва и дает длительное расширение этих сосудов. Ганглерон расслабляет спазми мускулатуры желудочно-кишечного тракта и уменьшает секрецию желудка.

Ганглерон дает в эксперименте положительные результаты также при некоторых формах сердечной аритмии, гипертонии, судорогах центрального происхождения.

В клинике ганглерон нашел применение прежде всего при лечении стенокардии и в настоящее время он должен считаться наиболее эффективным средством для лечения этой тяжелой болезни. Он в первые же дни применения ослабляет частоту приступов грудной жабы, интенсивность болей и в большинстве случаев предупреждает возникновение новых приступов. Ганглерон оказался эффективным и при лечении эндоартерита, болезни Рейно, мигрени.

Положительные результаты получены также при лечении язвенной болезни.

Ганглерон обладает противосудорожным действием; он может оказаться эффективным для применения в клинике нервных болезней.

Вопрос о целесообразности применения ганглерона при язвенной болезни, бронхиальной астме, гипертонической болезни, некоторых формах аритмии, гиперкинезах и повышении мышечного тонуса подлежит дальнейшему изучению.

Совещание сочло необходимым безотлагательно организовать промышленное производство ганглерона как необходимого препарата для внедрения в практику здравоохранения.

Г. А. Медникий.

Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների ակադեմիայի «Տեղեկագրի» (քիմիական գիտություններ) XI հատորում զետեղված հոդվածների

Ըճգեանուր և ֆիզիկական քիմիա

Դարբինյան Մ. Վ., Բուռնազյան Ա. Ա. — Ալյումինիումի կարբիդով մազնեզիումի և կալցիումի օքսիդների վերականգնման ռեակցիաների թերմոդինամիկան 301

Կոստանյան Կ. Ա. — Հալված ալկալիական բորատների (Li₂O—B₂O₃, Na₂O—B₂O₃ և K₂O—B₂O₃ սխեմաներ) էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրությունը 65

Կոստանյան Կ. Ա., Նալչաջյան Ս. Հ. — Հալված աղաղիների էլեկտրահաղորդականության չափման մեթոդիկայի մասին 3

Հակոբյան Ա. Հ. — Թթվածնի կաթոզային վերականգնման գերարուժք և համապատասխան էլեկտրա-քիմիական պրոցեսների ակտիվացման էներգիան 141

Չալրիկյան Հ. Հ., Բեյլիյան Ն. Մ. — Կալիումի պերուլֆատով պղնձի մոնոքլորիդի օքսիդացման մեխանիզմի մասին 13

Չալրիկյան Հ. Հ., Բեյլիյան Ն. Մ. — Կալիումի պերուլֆատի ռեակցիան գիէթիլամիդին հետո Հազորդում II: Միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ռեակցիայի արագության վրա 153

Պետրոսյան Վ. Պ. — Ալկալիական իոնների մի քանի էներգետիկ մեծությունների որոշումը բառ ապակու լաուոցվածքային մոդելի Հազորդում I 377

Պետրոսյան Վ. Պ. — Երկվայինա մետաղների օքսիդների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունների վրա 213

Տեր-Մինասյան Լ. Ե. — օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հազորդում II: Հասանքի կաթոզային խառնվածքային ազդեցությունն օ-նիտրատայինի էլեկտրավերականգնման վրա 75

Տեր-Մինասյան Լ. Ե. — օ-Ֆենիլենդիամինի էլեկտրասինթեզը: Հազորդում III: Ջերմաստիճանի ազդեցությունն օ-նիտրատայինի էլեկտրավերականգնման վրա 221

Քրմոյան Տ. Վ., Միքայելյան Հ. Ի. — Կալցիումի մոնոքլիդատի աղսորբիցիոն հատկությունները 307

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Աբրահամյան Ա. Վ. — Հալված և վերարյուրեղացած բազալի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների հետազոտությունը: Հազորդում VII-րդ: Ապակեման բազալի քայքայման և լուծելիության մեխանիզմի և կինետիկայի ուսումնասիրությունը 327

Գևորգյան Խ. Հ., Քովազյան Պ. Ա. — Կերամիկայում Շոքմայի սերպենտինի քրոմազոնության մասին 83

Քառայան Վ. Մ., Էլիազյան Լ. Ա. — Մերկուրոզների լուծույթներում անգիդային էլեկտրոդի պոտենցիալի կախումը թթվությունից 95

Քառայան Վ. Մ., Էլիազյան Հ. Ա. — Ցերիումի պիրոֆոսֆատների առաջացման ռեակցիաների հետազոտումը 243

Քառայան Վ. Մ., Հեքիմյան Մ. Գ. — Պիրոֆոսֆատի և ֆտորիդի ազդեցությունը Mn²⁺/Mn³⁺ սխեմայի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալի վրա 23

Քառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Գ. — Ռենիումի կոլորիմետրիկ օքսզումը մոլիբդենի ներկայությամբ 397

ԱԵԲԵՂԻՆՍԿԻ Լ Վ. Լ., Ավաղյան Ս. Ն.— *Կազմիումի հալոգենիդները մոնոպերիդինային հոմոպլեքս միացությունների ստացումը և ուսումնասիրումը* 321

Խարմանգարյան Ք. Վ., Մատվեկի Մ. Ա.— *Աղաղակ մանրաթելերի ստացումը Հայաստանի տուֆային ալպաներից* 363

Կոստանյան Կ. Ա., Նուլչաշյան Ս. Հ.— *Հալած ապակիների էլեկտրահաղորդականություն մասին* 317

Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Աբրահամյան Հ. Ա.— *Նատրիումի հիդրոսիտասիլիկատի (Na₂SiO₃. 9H₂O) ջերմային ցրազրկման ուսումնասիրությունը* 159

Մանվելյան Մ. Գ., Գրիգորյան Հ. Գ. Ղազարյան Ս. Ա.— *Գազային խոսնուրդենբուս SO₂, NO₂ և NO-ի անջատ որոշումը* 169

Սուտին Յա. Ի., Մելիքսերյան Ա. Պ.— *Անտիմոնի եռուլֆիդի ցածրաստիճան բովման պրոպոզիտի ֆազային անալիզի նոր մեթոդ* 233

Ուրազով Գ. Գ., Կիրակոսյան Ա. Կ., Գալստյան Վ. Գ.— *Պղնձի սուլֆատի լուծելությունը ամոնիակի ջրային լուծույթներում* 249

Օրգանական քիմիա

Ազատյան Վ. Գ., Եսայան Հ. Տ.— *Հետազոտություններ սուլֆոթթուների բնագավառում. Հաղորդում IV: Մի քանի ալիֆատիկ սուլֆոթթուների պարլորֆենիլային էսթերների սինթեզը* 369

Եսայան Հ. Տ., Վարդանյան Ա. Գ.— *Հետազոտություններ սուլֆոթթուների էսթերների բնագավառում: Հաղորդում III: Ռոդանաթթվի աղերի ազդեցությունը սուլֆոթթուների էսթերների ճեղքման մասին* 119

Լոսելի Ի. Պ., Ֆեդոտով Օ. Յա., Յերեյլին Գ. Ն.— *Պոլիվինիլային սպիրտի սացումը պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզով, որպես կատալիզատոր կիրառելով պոլիթթուները Հաղորդում II. Կատալիզատոր-կատիոնիանների ուսումնասիրությունը* 31

Կոլեսնիկով Գ. Ս., Ավետյան Մ. Կ.— *1,2-Դիքլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի, 1,1-քլոր-2-ֆտորէթիլենի և 1-բրոմ-2-ֆտորէթիլենի սինթեզը, պոլիմերացումը և սոպոլիմերացումը* 201

Մացոյան Ս. Գ., Մուսախանյան Գ. Ա., Վարդանյան Ս. Հ.— *Յ-Ացիդքսիկետոնների սինթեզը և փոխարկումները* 421

Մխիթարյան Վ. Գ.— *Քլորոպրենի ազդեցությունը ճարպերի օքսիդացման պրոցեսի վրա* 109

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Դոխիկյան Ա. Հ.— *Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: Ֆենիլ-, բենզիլ-, և պ-ալիլօքսիբենզիլալկիլամինաքացախական թթուների էսթերների սինթեզը* 357

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ա. Ն.— *Հետազոտություններ ամինների բնագավառում: Հաղորդում V: Մի քանի պ-ալիլօքսիբենզիլամինաքացախաթթուների հիդրալիզները որպես նարավոր հակատուրեկոլյոզային միջոցներ* 363

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Պապայան Հ. Լ.— *Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում II: Ց-Ալիլօքսիմեթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի երկրորդային ամինների ստացումը* 281

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Պապայան Հ. Լ.— *Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում, Հաղորդում VI: Ալիլիլ-Ց-ալիլօքսիմեթիլֆուրոբուրիլկարբամինաթթուների մեթիլէսթերները* 429

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Պապայան Հ. Լ.— *Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում VII: Յուրանի շարքի երկաթադակաված ամինաէթանոլների և նրանց հալոգենային ածանցյալների սինթեզը* 433

ՄԵջոյան Ա. Լ., Բաբիյան Ն. Ա. — Հետազոտութիւններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում III: Մի քանի ալկիլ պ-ալիօքսիբենզիլկարբամինաթթուների մեթիլէթերների սինթեզը 351

ՄԵջոյան Ա. Լ., Բաբիյան Ն. Ա., Դոխիկյան Ա. Հ. — Հետազոտութիւններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: Մի քանի պ-ալիօքսիբենզիլկարբամինների ստացումը 273

ՄԵջոյան Ա. Լ., Քաղևոսյան Գ. Տ., Դիվանյան Ն. Մ. — Հետազոտութիւններ տեղափոխման քայքայութիւնների ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XV: Ալկիլմերկապատէթիլֆենիլքայքայութիւնների գիւլիլամինաէթիլէթերները 439

ՄԵջոյան Ա. Լ., Քաղևոսյան Գ. Տ., Դիվանյան Ն. Մ. — Հետազոտութիւններ տեղափոխման քայքայութիւնների ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XVI: Բ-Ալկիլմերկապատէթիլբենզիլ- և Բ-ալկիլմերկապատէթիլֆենիլքայքայութիւնների գիւլիլամինապրոպիլ էսթերները 443

ՄԵջոյան Ա. Լ., Քաղևոսյան Գ. Տ., Քերզյան Ա. Գ. և Էքմեքչյան Ա. Գ. — Հետազոտութիւններ ինզոլի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում III: 2-[ա-Ալկիլ-Բ.(3'-մեթիլինզոլիլ-3')]էթիլ-ճ-մերկապատօքսադիազոլներ-1,3,4 127

ՄԵջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա. — Հետազոտութիւններ բենզոֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում IV: Բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների քլորմեթիլումը և ստացված միացութիւնների դորմադրումը մի քանի սինթեզներում 46

ՄԵջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ. — Հետազոտութիւններ բենզոֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում V: Մի քանի Ծ-ալիօքսիմեթիլբենզոֆուրան-2-կարբոնաթթուների ամինաէթերների սինթեզը 198

ՄԵջոյան Հ. Ա. — Մի քանի գիւլիլամինալիլքլորիդների և հեքսամեթիլինտետրամինի փոխադրեցութիւնը: Դիէթիլէթիլինդիամինի ստացումը 87

Վարդանյան Ա. Հ., Բաղանյան Շ. Հ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում X: Երկրորդային ամինների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների էթերներին, ստացված ացետիլենային ամինասպիրտների էթերների հիդրատացումը 185

Վարդանյան Ա. Հ., Բաղանյան Շ. Հ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XII: Դիմեթիլամինի միացումը գիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին 343

Վարդանյան Ա. Հ., Քերզյան Ա. Գ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում VIII: Ծ-Ամինալիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները 37

Վարդանյան Ա. Հ., Քոստանյան Հ. Հ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում IX: 1,3-Դիքլոր-ճ-ալիօքսի-2-պենտենների փոխարկումները 177

Վարդանյան Ա. Հ., Քոստանյան Հ. Հ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XI: 1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-ճ-ոլի սինթեզն ու քիմիական փոխարկումները 263

Վարդանյան Ա. Հ., Քոստանյան Հ. Հ. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XIII: 1,3-Դիքլոր-ճ-մեթիլ-7-մեթոքսի-2,4-հեպտադիենի սինթեզն ու փոխարկումները 415

Վարդանյան Ա. Հ., Ժամազորձյան Վ. Ն. — Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում VIII: Ծ-Ալիօքսի խումբ պարունակող վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները 99

Քանցանյան Ա. Գ. — Մազնեղիումի պլումբիդը որպէս ռեզուկցիւ: Հաղորդում I 400

ՔՐՈՄԱԿԱՏՈՒԹՅՈՒՆ և զոախոսութիւն

Ազալյան Վ. Գ. — Ռուս-հայերէն պոլիտեխնիկական բառարանը 287

Ազալյան Վ. Գ. — „Синтезы гетероциклических соединений“. Вып. 2. 488

Խորոնիկա

Բաբայան Ա. Ք., Գրմոյան Տ. Վ. — Անդրկովկասյան երեք աեպոլուրիկանների Գիտութիւնների ակադեմիաների քիմիական ինտիտուտների երբորդ միացյալ գիտական սեսիան 135

Մեղնիկյան Գ. Ա. — ՇՊանդիբանս պրեպարատին և նրա կլինիկական գործազրուծման փորձին նվիրված համամիութենական խորհրդակցութիւնը 453

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

опубликованных в XI томе „Известий“ АН АрмССР
(химические науки)

Общая и физическая химия

<i>Акопян А. У.</i> — Перенапряжение катодного восстановления кислорода и энергия активации соответствующих электрохимических процессов	141
<i>Дарбикян М. В., Бурназян А. С.</i> — Термодинамика реакции восстановления окислов магния и кальция карбидом алюминия	301
<i>Костанян К. А.</i> — Исследование электропроводности расплавленных щелочных боратов (системы $Li_2O-V_2O_5$, $Na_2O-V_2O_5$ и $K_2O-V_2O_5$)	65
<i>Костанян К. А., Налчаджян С. О.</i> — О методике измерения удельной электропроводности расплавленных стекол	3
<i>Крмоян Т. В., Микаелян Г. И.</i> — Адсорбционные свойства моносиликата кальция	307
<i>Петросян В. П.</i> — Влияние концентрации окислов двухвалентных металлов на электрические свойства фосфатных стекол	213
<i>Петросян В. П.</i> — Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла. Сообщение I	377
<i>Тер-Минасян Л. Е.</i> — Электросинтез <i>o</i> -фенилендиамина. Сообщение II. Влияние катодной плотности тока на электровосстановление <i>o</i> -нитроанилина	75
<i>Тер-Минасян Л. Е.</i> — Электросинтез <i>o</i> -фенилендиамина. Сообщение III. Влияние температуры на электровосстановление <i>o</i> -нитроанилина	221
<i>Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М.</i> — О механизме окисления полухлористой меди персульфатом калия	13
<i>Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М.</i> — Реакция персульфата калия с диэтиламином. Сообщение II. Влияние pH среды на скорость реакции	153

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Абрамян А. В.</i> — Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта. Сообщение VII. Изучение кинетики и механизма разложения и растворения стекловидного базальта	327
<i>Геворкян Х. О., Точмясян П. А.</i> — О применении шоржинского серпентинита в кермике	83
<i>Костянцян К. А., Налчаджян С. О.</i> — Об электропроводности расплавленных стекол	317
Левондиский В. В. , <i>Авакян С. Н.</i> — Получение и исследование монопиридиновых комплексных соединений галогенидов кадмия	321
<i>Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Абрамян А. А.</i> — Изучение термического обезвоживания гидроцетасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)	159
<i>Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Газарян С. А.</i> — Раздельное определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях	169

<i>Сатин Я. И., Меликсетян А. П.</i> — Новый метод фазового анализа продуктов низкотемпературного обжига трехсернистой сурьмы	233
<i>Тараян В. М., Мушегян Л. Г.</i> — К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена	397
<i>Тараян В. М., Экимян М. Г.</i> — Влияние пирофосфата и фторида на окислительно-восстановительный потенциал Mn^{3+}/Mn^{2+} -системы	23
<i>Тараян В. М., Элизян Л. А.</i> — Влияние рН на потенциал ртутного электрода в растворе ртуросоли	95
<i>Тараян В. М., Элизян Л. А.</i> — Исследование реакции образования пирофосфатов церия	243
<i>Уразов Г. Г., Киракосян А. К., Галстян В. Д.</i> — О взаимодействии сервокислой меди с аммиаком в водной среде	249
<i>Хармандарян К. В., Матвеев М. А.</i> — О получении стеклянного волокна из туфовых песков Армении	385

Органическая химия

<i>Азатян В. Ц., Есаян Г. Т.</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение IV. Синтез <i>n</i> -хлорфениловых эфиров некоторых алифатических сульфокислот	359
<i>Вартамян С. А., Бадаян Ш. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение X. Присоединение вторичных аминов к простым эфирам винилацетиленовых спиртов и гидратация полученных эфиров ацетиленовых аминоспиртов	185
<i>Вартамян С. А., Бадаян Ш. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XII. Присоединение диметиламина к дивинилацетиленовым углеводородам	343
<i>Вартамян С. А., Жамагорцян В. Н.</i> — Химия винилацетилина. Сообщение VIII. Синтез и превращения винилацетиленовых спиртов, содержащих α -алкоксильные группы	99
<i>Вартамян С. А., Терзян А. Г.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение VII. Синтез и превращения α -аминовинилацетиленовых спиртов	37
<i>Вартамян С. А., Тосунян А. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение IX. Превращение 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2	177
<i>Вартамян С. А., Тосунян А. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XI. Синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5	263
<i>Вартамян С. А., Тосунян А. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XIII. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена	415
<i>Есаян Г. Т., Варданян А. Г.</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение III. О расщеплении эфиров сульфокислот под действием роданистых солей	119
<i>Канкарян А. Г.</i> — Двухмагнийевый плумбид как восстановитель. Сообщение I	409
<i>Колесников Г. С., Аветян М. Г.</i> — Синтез, полимеризация и сополимеризация 1,1-дихлор-2-фторэтилена, 1-хлор-2-фторэтилена, 1,1-дибром-2-фторэтилена и 1-бром-2-фторэтилена	201
<i>Лосев И. П., Федотова О. Я., Фрейдлин Г. Н.</i> — Получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот. Сообщение II. Изучение длительности „жизни“ катализаторов-катионитов и возможности их регенерации	31
<i>Мацюян С. Г., Мусаханян Г. А., Вартамян С. А.</i> — Синтез и превращения β -азиноксикетонов	421
<i>Мнджоян А. Л., Ароян А. А.</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение I. Хлорметилирование эфиров бензофуран-2-карбоновой кислоты и применение полученных продуктов в некоторых синтезах	45
<i>Мнджоян А. Л., Ароян А. А., Хачатрян Н. Х.</i> — Исследования в области производных бензофурана. Сообщение II. Синтез аминоэфиров некоторых 5-алкоксиметилбензофуран-2-карбоновых кислот	193

<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Дохилян А. А.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение IV. Синтез эфиров фенол-, бензил-, <i>p</i> -алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот	357
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Огансян А. Н.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение V. Гидразиды некоторых <i>p</i> -алкоксибензилалкиламиноуксусных кислот как возможные противотуберкулезные средства	363
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Папаян Г. Л.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение II. Синтез некоторых вторичных аминов на базе 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых кислот	281
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Папаян Г. Л.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение VI. Метилвые эфиры алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-карбаминовых кислот	429
<i>Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Папаян Г. Л.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение VII. Синтез двузамещенных аминоэтанолов ряда фурана и их галоидопроизводных	433
<i>Мнджоян А. Л., Бабян Н. А.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение III. Синтез метиловых эфиров некоторых алкил <i>p</i> -алкоксибензилкарбаминовых кислот	351
<i>Мнджоян А. Л., Бабян Н. А., Дохилян А. А.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение I. Получение некоторых <i>p</i> -алкоксибензилалкиламинов	273
<i>Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Диванян Н. М.</i> — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XVI. Диалкиламиноэтиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот	439
<i>Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Диванян Н. М.</i> — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XVII. Диалкиламинопропиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензил- и β -алкилмеркаптоэтилфенилуксусных кислот	445
<i>Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Экмекджян С. П.</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение II. 2-[α -Алкил- β -(2'-метилиндолил-3')] -этил-5-меркаптооксадиазолы-1,3,4	127
<i>Мнджоян О. Л.</i> — Взаимодействие некоторых диалкиламиноалкилхлоридов с гексаметилентетраминном. Получение диэтилэтилендиамина	57
<i>Мхитарян В. Г.</i> — Действие 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) на процесс окисления жиров. Сообщение III	109

Критика и библиография

<i>Азатян В. Д.</i> — Русско-армянский политехнический словарь	287
<i>Азатян В. Д.</i> — Синтезы гетероциклических соединений, вып. 2.	458

Хроника

<i>Бабян А. Т., Крмоян Т. В.</i> — Третья объединенная научная сессия химических институтов АН трех Закавказских республик	135
<i>Медникий Г. А.</i> — Всесоюзное совещание, посвященное препарату „Ганглерон“ и опыту его клинического применения	453

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի 8 Ա Ն Կ

Աբրահամյան Ա. Վ., Բազալտի բայթայ-
ման կինեակահան—327.

Աբրահամյան Հ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
Ազատյան Վ. Գ., Ռուս-հայերեն պոլիտեխ-
նիկական բառարանը—287, գրախոսական:
„Синтезы гетероциклических соедине-
ний“, вып 2.—453

—Սասյան Հ. Ց., սուլֆոթթուների քլոր-
ֆենիլային էսթերները—360

Ավագյան Ս. Ն., տես Լեբեգինսկի Լ. Վ.

Ավետյան Մ. Հ., տես Կոլեսնիկով Գ. Ս.

Աֆրիկյան Վ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաբայան Ա. Թ., Գրմոյան Ց. Վ., Անդրկով-
կասյան ԳԱ-ների Գիմիակայան ինստի-
տուտների երբորդ միացյալ գիտա-
կան սեսիան—136:

Բաբայան Հ. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Բաբիյան Ն. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաղանյան Ն. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Բեյլերյան Ն. Մ., տես Զալթիկյան Հ. Հ.

Բուռնագյան Ա. Ս., տես Դարբինյան Մ. Վ.

Գալստյան Վ. Գ., տես Ուրազով Գ. Գ.

Գեորգյան Խ. Հ., Քոլմասյան Գ. Ա., Շոր-
ժայի սերպենտինիսը կերամիկայում
—83:

Գրիգորյան Հ. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Դաբրիյան Մ. Վ., Բուռնագյան Ա. Ս., Մազ-
նեզիուսի և կալցիուսի ոքսիդների
վերականգնումը—301:

Դիվանյան Ն. Մ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Դոխիկյան Ա. Հ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Սասյան Հ. Ց., տես Ազատյան Վ. Գ.

—Վարդանյան Ա. Գ., սուլֆոթթուների
էսթերների ճեղքման մասին—119:

Էլիտյան Հ. Ա., տես Թառայան Վ. Մ.

Էքմեթյան Ս. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Քաղկոսյան Գ. Ց., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Քառայան Վ. Մ., Էլիտյան Հ. Ա., ԲԻ-ի ազ-
դեցութունը սնդիկի էլեկտրոդի պո-
տենցիալի վրա—95: Ցերեուսի պիրո-

ֆոսֆատի առջացման ռեակցիան—
263

—Հեքիմյան Մ. Գ., Պիրոֆոսֆատի և ֆաո-
րիչի ազդեցութունը Mn^{3+}/Mn^{2+} սիս-
տեմի օքսիդացման-վերականգնման
պոտենցիալի վրա—23:

—Մուշեղյան Լ. Գ., Բենիուսի որոշումը
մալթրոզի ներկայութեամբ—307:

Քեղզյան Ա. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ., Վար-
դանյան Ս. Հ.

Քոստույան Հ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Քովմասյան Գ. Ա., տես Գևորգյան Խ. Հ.

Ժամագործյան Վ. Ն., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Լեբեգինսկի Վ. Վ., Ավագյան Ս. Ն., Կազ-
միուսի հալոգենիդների մոնոպիրիդի-
նային կոմպլեքսները—321:

Լուսիկ Ի. Գ., Տեղոտովա Ս. Յա., Ֆրեյդ-
լից Գ. Ն., Կառալիզոտոր-կատրոնիտ-
ների ուսումնասիրութունը—31:

Խաչատրյան Ն. Խ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
Խարմանդարյան Գ. Վ., Մտովիկով Մ. Ա.,
Ապակե մանրաթելեր տուֆային նվազ-
ներից—385:

Կիրակոսյան Ա. Կ., տես Ուրազով Գ. Գ.

Կոլեսնիկով Գ. Ս., Ավետյան Մ. Հ., Տասը,
էթիլենների սինթեզը, պոլիմերացու-
մը և սուլֆիմերացումը—201:

Կոստանյան Կ. Ա., Հալված բորատների
էլեկտրահաղորդականութունը—65:

—Նալչաջյան Ս. Հ., Հալված ապակիների
էլեկտրահաղորդականության չափման
մեթոդիկաների մասին—3, Հալված
ապակիների էլեկտրահաղորդականու-
թյունը—317:

Հակոբյան Ա. Հ., Թթվածնի կաթոդային վե-
րականգնման զերլաբորունը—114:

Հատյան Հ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Հեքիմյան Մ. Գ., տես Թառայան Վ. Մ.,

Հովհաննիսյան Ա. Ն., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Ղազարյան Ս. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Աբրա-

- ճամյան Հ. Ա., Նաբրիուսի հիգրոմետրիկաթի շերմային ջրազրկումը—159
- Գրիգորյան Հ. Գ., Ղազարյան Ս. Ա., Գառային խառնուրդների մեջ SO₂, NO₂ և NO-ի որոշումը—169:
- Մատվեև Մ. Ա., սեռ ճարմանագրայան Բ. Վ. Մացոյան Ս. Գ., Մուսախանյան Գ. Ա., Վարդանյան Ս. Հ., Կիտոքսիկեանների փոխարկումները—421
- Մեղրիկյան Գ. Ա., Գանդիբոսինի նվերված համաժեռութենական խորհրդակցությունը—458
- Մեխիբեբյան Ա. Գ., սեռ Սառին Ցա. Ի. Միքայելյան Հ. Ի., սեռ Բրժոյան Տ. Վ. Մխիթարյան Վ. Գ. Բլրոպրենի ազդեցությունը հարկերի օքսիդացման վրա—109:
- ՄՇոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Դոխիկյան Ա. Հ., Ալկիլամենաքացախաթթուների էսթերների սինթեզը—357:
- Աֆրիկյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ա. Ն., Ալկօքսիբենզիլ - ալկիլամենաքացախաթթուների հիդրազիդները—368
- Աֆրիկյան Վ. Գ., Պապյան Հ. Լ., Ալկօքսիմիլիֆոբան-2-կարբոնաթթուների երկրորդային ամինների սինթեզը—281, Յուրֆուրիլկարբամինաթթուների էթիլ-էսթերները—429, Յուրանի շարքի երկտեղակալված ամինաէթանոլները—433:
- Բաբիյան Ն. Ա., Բենզիլկարբամինաթթուների մեթիլէսթերների սինթեզը—351
- Բաբիյան Ն. Ա., Դոխիկյան Ա. Հ., ալկօքսիբենզիլ - ալկիլամենների ստացումը—273:
- Քաղեոսյան Գ. Տ., Դիվանյան Ն. Մ., ծծումբ պարունակող ֆենիլ-քացախաթթուների ամինաէսթերները - 439, նույնը՝ բենզիլ քացախաթթուների—445:
- Քահեոսյան Գ. Տ., Քերյան Ա. Գ., էքսիբրյան Ս. Գ., Ինդոլի շարքի սեղակալված մեթիլապտո-օքսազիտոլներ—127:
- Հարոյան Ա. Հ., Բենզոֆուրանկարբոնաթթվի էսթերների ջրումեթիլումը—45:
- Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ., Ալկօքսիմիլիբենզոֆուրանկարբոնաթթուների ամինաէսթերները—193:
- ՄՇոյան, Հ. Լ., Դիէթիլէթիլենդիամինի ստացումը—57:
- Մուսախանյան Գ. Ա., սեռ Մացոյան Ս. Գ.

- Նալչայան Ս. Հ., սեռ Կոստանյան Կ. Ա.
- Չալիկյան Հ. Հ., Բեյլեյան Ն. Մ., Պղնձի-մոնօքլորիդի օքսիդացման մեխանիզմը—13: Միջավայրի pH-ի ազդեցությունը Դիէթիլամինի հետ կալիումի պերսոդֆատի սեպտիկայի աբսորբյան վրա—153:
- Պապյան Հ. Լ., սեռ Մնջոյան Ա. Լ.
- Պեռոսյան Վ. Գ., Մեապոլների օքսիդների ազդեցությունն ալկիլների հասկությունների վրա—213: Ալկիլիական իսներն ապակու սարուկուտային մոդիլում—377:
- Սատին Ցա. Ի., Մեխիբեբյան Ա. Գ., Անտիմոնի կոուլֆիզի բովման պրոպուլաների ֆազային անալիզը—233:
- Վարդանյան Ա. Գ., սեռ Նսայան Հ. Տ.
- Վարդանյան Ս. Հ., սեռ Մացոյան Ս. Գ.
- Բաղանյան Շ. Հ., Ամինների միացումը վինիլացետիլենային էսթերներին—165: Դիմեթիլամինի միացումը զիվինիլացետիլեններին—343:
- Քերյան Ա. Գ., Ամինալինիլացետիլենային սպիրտների փոխարկումները—37:
- Քոստանյան Հ. Հ., 1,3-Դիլբր-3-ալկօքսի-2-պենտենների փոխարկումները—177, 1,3-դիլբր-2-պենտեն-5-ոլի փոխարկումները—263: 1,3-դիլբր-5-մեթիլ-7-մեթօքսի-2,4-հեպտադիենի փոխարկումները—416:
- Ժամագործյան Վ. Ն., Ալկօքսիվինիլացետիլենային սպիրտների փոխարկումները—99:
- Տեր-Մինասյան Լ. Ս., Ֆենիլենդիամինի էլիկտրոսինթեզը—75, 221:
- Ուրագով Գ. Գ., Վիրսկոսյան Ա. Կ., Գալլուտյան Վ. Գ., Պղնձի սուլֆատի փոխազդեցությունը ամոնիակի հետ—249:
- Քանքանյան Ա. Գ., Մազնեզիումի պլումբիդը որպես վերականգնիչ—409:
- Քրմոյան Տ. Վ., սեռ Բաբայան Տ. Ք.
- Միքայելյան Հ. Ի., Կալցիումի մոնօքլիդատի ապոքսիտի հատկությունները—307:
- Ֆեդոտով Ս. Ցա., սեռ Լոսե Ի. Գ.
- Տրեյլիկ Գ. Ն., սեռ Լոսե Ի. Գ.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А.*, см. Манвелян М. Г.
Абрамян А. В., кинетика разложения базальта—327.
Авакян С. Н., см. Лебединский В. В.
Аветян М. Г., см. Колесников Г. С.
Азатян В. Д., рецензия на политехнич. словарь—287; библиографич. справка: „Синтезы гетероциклических соединений“, в. 2—453.
 —*Есян Г. Т.*, синтез хлорфениловых эфиров сульфокислот—389.
Акопян А. У., перенапряжение катодного восстановления кислорода—141.
Ароян А. А., см. Мнджоян А. Л.
Африкян В. Г., см. Мнджоян А. Л.
- Бабаян А. Т.*, *Крмоян Т. В.*, о III Объединен. научной сессии хим. ин-тов АН Закавказских республик—135.
Бабаян Г. Г., см. Манвелян М. Г.
Бабиян Н. А., см. Мнджоян А. Л.
Баданян Ш. О., см. Вартамян С. А.
Бейлерян Н. М., см. Чалтыкян О. А.
Бурназян А. С., см. Дарбинян М. В.
- Варданян А. Г.*, см. Есян Г. Т.
Вартамян С. А., см. Мацоян С. Г.
 —*Баданян Ш. О.*, присоединение диметиламина к дивинилацетиленам—343; присоединение аминов к эфирам винилацетиленовых спиртов—185.
 —*Жамагорцян В. Н.*, превращения α -алкоксивинилацетиленовых спиртов—99.
 —*Терзян А. Г.*, превращения α -аминовинилацетиленовых спиртов—37.
 —*Тосунян А. О.*, превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2—177; превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-4—283; превращения 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена—415.
- Газарян С. А.*, см. Манвелян М. Г.
Галстян В. Д., см. Уразов Г. Г.
- Геворкян Х. О.*, *Товмасын П. А.*, шорживский серпентинит в керамике—83.
Григорян Г. О., см. Манвелян М. Г.
- Дарбишян М. В.*, *Бурназян А. С.*, восстановление окислов магния и кальция—304.
Диванян Н. М., см. Мнджоян А. Л.
Дохилян А. А., см. Мнджоян А. Л.
- Есян Г. Т.*, см. Азатян В. Д.
 —*Варданян А. Г.*, расщепление эфиров сульфокислот—119.
- Жамагорцян В. Н.* см. Вартамян С. А.
- Канкянян А. Г.*, двухмагнийевый плумбид как восстановитель—409.
Киракосян А. К., см. Уразов Г. Г.
Колесников Г. С., *Аветян М. Г.*, синтез, полимеризация и сополимеризация фторэтиленов—201.
Костанян К. А., электропроводность расплавленных боратов—65.
 —*Налчиджян С. О.*, измерение электропроводности стекол—3; электропроводность расплавленных стекол—317.
- Крмоян Т. В.*, см. Бабаян А. Т.
 —*Микаелян Г. И.*, адсорбционные свойства моносилкатов кальция—301.
- Лебединский В. В.*, *Авакян С. Н.*, монопиридиновые комплексы галогенидов кадмия—321
Лосев И. П., *Федотова О. Я.*, *Фрейдлин Г. Н.*, изучение катализаторов-катионитов—31.
- Манвелян М. Г.*, *Бабаян Г. Г.*, *Абрамян А. А.*, термическое обезвоживание гидрометасиликата натрия—159.
 —*Григорян Г. О.*, *Газарян С. А.*, определение SO_2 , NO_2 и NO в газовых смесях—169.
Матвеев М. А., см. Хармандарян К. В.

- Мацюян С. Г., Мусаханян Г. А., Варта-
нян С. А.*, превращения β -ацилокси-
кетонов—421.
- Медника Г. А.*, о совещании по „Гангле-
рону"—453.
- Меликсетян А. П.* см. Сатян Я. И.
- Микаелян Г. И.*, см. Крмоян Т. В.
- Мнджоян А. Л., Ароян А. А.*, хлормети-
лирование эфиров бензофуран-2-кар-
боновой кислоты—45.
- *Ароян А. А., Хачатрян Н. Х.*, ами-
ноэфиры 5-алкоксиметилбензофу-
ран-2-карбоновой кислоты—193.
- *Африкян В. Г., Дохикян А. А.*,
синтез эфиров алкиламиноуксус-
ных кислот—357.
- *Африкян В. Г., Огансян А. Н.*, гид-
разиды алкоксибензилалкиламино-
уксусных кислот—363.
- *Африкян В. Г., Папаян Г. Л.*, син-
тез вторичных аминов—281; мети-
ловые эфиры фурфурилкарбаминовых
кислот—429; двузамещенные ами-
ноэтанола ряда фурана—433.
- *Бабиян Н. А.*, синтез метиловых
эфиров бензилкарбаминовых кис-
лот—351.
- Бабиян Н. А., Дохикян А. А.*, полу-
чение *p*-алкоксибензилалкилами-
нов—273.
- *Татевосян Г. Т., Диванян Н. М.*,
аминоэфиры серусодержащих фе-
нилуксусных кислот—439; то же
бензилуксусных кислот—445.
- *Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Эк-
мекджян С. П.*, замещенные мер-
каптооксадиазолы-1,3,4—127
- Мнджоян О. Л.* получение диэтилэти-
лендиамина—57.
- Мусаханян Г. А.*, см. Мацюян С. Г.
- Мхитарян В. Г.*, действие хлоропрена
на окисление жиров—109.
- Налчаджян С. О.*, см. Костаян К. А.
- Огансян А. Н.*, см. Мнджоян А. Л.
- Папаян Г. Л.*, см. Мнджоян А. Л.
- Петросян В. П.*, влияние окислов метал-
лов на свойства стекол—213; щелоч-
ные ионы структурной модели стек-
ла—337.
- Сатян Я. И., Меликсетян А. П.*, фазо-
вый анализ продуктов обжига трех-
серинистой сурьмы—233.
- Тараян В. М., Мушегян Л. Г.*, определе-
ние ренгия в присутствии молибде-
на—397.
- *Экимян М. Г.*, пирофосфат и фто-
рид в окислит.-восст. потенциале
 Mn^{3+}/Mn^{2+} системы—23.
- *Элиазян Л. А.*, Влияние рН на по-
тенциал ртутного электрода—95; ре-
акция образования пирофосфатов це-
рия—243.
- Татевосян Г. Т.*, см. Мнджоян А. Л.
- Терзян А. Г.*, см. Вартамян С. А.
Мнджоян А. Л.
- Тер-Минасян Л. Е.*, электросинтез *o*-фени-
лендиамина—75; 221.
- Товмасян П. А.*, см. Геворкян Х. О.
- Тосунян А. О.*, см. Вартамян С. А.
- Уразов Г. Г., Киракосян А. К., Гал-
стян В. Д.*, взаимодействие серноки-
слрой меди с аммиаком в водной сре-
де—249.
- Федотова О. Я.*, см. Лосев И. П.
- Фрейдлин Г. Н.*, см. Лосев И. П.
- Хармандириян К. В., Матвеев М. А.*, стек-
лянное волокно из туфовых песков—
385.
- Хачатрян Н. Х.*, см. Мнджоян А. Л.
- Чалтыкян О. А., Байлериан Н. М.*, ме-
ханизм окисления полухлористой
меди—13; влияние рН среды на ско-
рость реакции—153.
- Экимян М. Г.*, см. Тараян В. М.
- Экмекджян С. П.*, см. Мнджоян А. Л.
- Элиазян Л. А.*, см. Тараян В. М.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ի Թ Յ Ո Ի Ն

ԸՆԳԻՏԱԿԱՆ ԵՎ ՖԻԳՐԱԿԱՆ ԵՐՄԻՒՄ

էջ

Պետրոսյան Վ. Պ.—Ալիլալիական խոններին մի քանի էներգետիկ մեծությունների որոշումը ապակու կառուցվածքային մոդելի հիման վրա չափորոշում I . . . 377

Ս.Ս.ՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆՈՒՄՆԱԿԱՆ ԵՐՄԻՒՄ

Խարմանդարյան Ք. Վ. և Մուսիսեյ Մ. Ա.—Ապակյա մանրաթելերի ստացումը չափադասի առաջին ավազներից 385

Թառայան Վ. Մ. և Մուշեղյան Լ. Գ.—Ռենդիտի կոլորիմետրիկ որոշումը մոլիբդենի ներկայությամբ 397

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՐՄԻՒՄ

Քանդանյան Ա. Գ.—Մագնեզիումի պլուսմիդը որպես ռեզոնանսային չափորոշում I . . . 400

Վարդանյան Ս. Հ. և Քուսուրյան Հ. Հ.—Վինիլացետիլենի քիմիական չափորոշում XIII. 1,3-Դիբրոբ-մեթիլ-2-մեթոքսի-2,4-հեպտադիենի սինթեզն ու փոխարկումները 416

Մացոյան Ս. Գ., Մուսախանյան Գ. Ա. և Վարդանյան Ս. Հ.—Յ-Ացիոքսիկտոնների սինթեզը և փոխարկումները 421

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Կ. Պ. և Պապայան Հ. Ս.—Հետադոտությունների ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում չափորոշում VI. Ալիլիլ-5-ալիլոքսիմեթիլֆուրֆուրիլ-2-կարբամինաթթուների մեթիլէսթերները 429

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ. և Պապայան Հ. Լ.—Հետադոտությունների ամինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում չափորոշում VII. Ֆուրանի շաքի երկտեղակալված ամինոէթանոլների և նրանց հալոգենային ածանցյալների սինթեզը 433

Մեջոյան Ա. Լ., Թադևոսյան Գ. Տ. և Դիվանյան Ն. Մ.—Հետադոտությունների տեղակալված քաղախաթթուների ածանցյալների բնագավառում չափորոշում XIV. Յ-Ալիլիլմերկապտոէթիլֆենիլքաղախաթթուների դիալիլիլամինոէթիլ էսթերները 439

Մեջոյան Ա. Լ., Թադևոսյան Գ. Տ. և Դիվանյան Ն. Մ.—Հետադոտությունների տեղակալված քաղախաթթուների ածանցյալների բնագավառում չափորոշում XVII. Յ-Ալիլիլմերկապտոէթիլբենզիլ- և Յ-ալիլիլմերկապտոէթիլֆենիլ քաղախաթթուների դիալիլիլամինոպրոպիլէսթերները 445

ՔՐՈՄԱԿԱՆ ԵՎ ՊՐՈՔՍՈՒՄՆԱԿԱՆ ԵՐՄԻՒՄ

Ազատյան Վ. Գ.—Синтезы гетероциклических соединений. Вып. 2 453

ԽՐՈՄՈՒՄ

Մերմիկյան Գ. Ա.—Եթանգլերոնա պրեպարատին և նրա կլինիկական գործադրության փորձին նվիրված չամամիտթեթանական խորհրդակցությանը 453

ՀԱՎԵԼՎԱԾՆԵՐ

ՀՍՍՌ ԳԱ ՎՃԻՆՔԱՎՈՐՔԻՆ (քիմ. սերիա) XI հատորում գետեղված հոդվածների ցանկը 459

Հեղինակների ցանկը 465

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

- В. П. Петросян* — Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла. Сообщение I 377

Неорганическая и аналитическая химия

- К. В. Хармандарян* и *М. А. Матвеев* — О получении стекляниного волокна из туфовых песков Армении 385
- В. М. Тараян* и *Л. Г. Мушегян* — К калориметрическому определению рения в присутствии молибдена 397

Органическая химия

- А. Г. Канкян* — Двухмагнийевый плумбид как восстановитель. Сообщение I 409
- С. А. Вартамян* и *А. О. Тосучян* — Химия винилацетилен. Сообщение XIII. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена 415
- С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян* и *С. А. Вартамян* — Синтез и превращения β -ациноксикетонов 421
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян* и *Г. Л. Папаян* — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение VI. Метилловые эфиры алкил-5-алкоксиметилфурфурил-2-карбаминовых кислот 429
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян* и *Г. Л. Папаян* — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение VII. Синтез двузамещенных аммиоэтанолов ряда фурана и их галоидопроизводных 433
- А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян* и *Н. М. Диванян* — Исследования в области замещенных уксусных кислот. Сообщение XVI. Диалкиламиноэтиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилфенилуksусных кислот 439
- А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян* и *Н. М. Диванян* — Исследования в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение XVII. Диалкиламинопропиловые эфиры β -алкилмеркаптоэтилбензил- и β -алкилмеркаптоэтилфенилуksусных кислот 445

Критика и библиография

- В. Д. Азатян* — „Синтезы гетероциклических соединений“, вып. 2 453

Хроника

- Г. А. Медникян*, Всесоюзное совещание, посвященное препарату „Ганглерон“ и опыту его клинического применения 435

Приложения

- Указатель статей, опубликованных в XI томе Известий АН АрмССР (химические науки) 457
- Указатель авторов 462