

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՑԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալշուրյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (խմբագր. տեղակալ), Վ. Մ. Բալայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. Մեջրյան (պատասխանատու), Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան:

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджян, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Мнджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татвосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:  
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

ВФ 00470

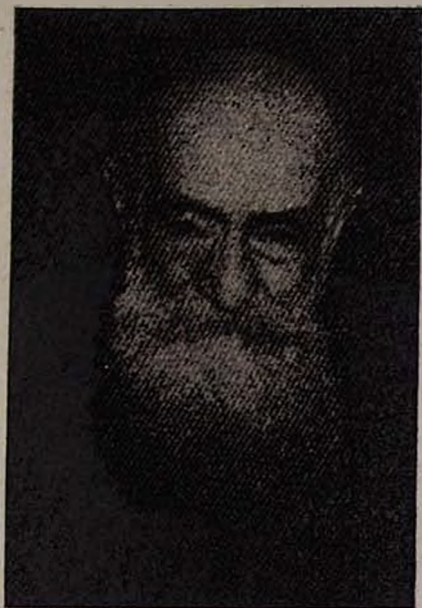
Заказ 74

Изд 1954

Тираж 600

Сдано в набор 16/II 1961 г. Подписано к печати 10/IV 1961 г.  
Объем 5,5 печ. л.

Типография Издательства АН АрмССР, Ереван, Барекамутян, 24.



ИОСИФ АБГАРОВИЧ ОРБЕЛИ

2-го февраля в Ленинграде скончался один из выдающихся представителей советского востоковедения, академик Академии наук СССР, член-учредитель и первый президент Академии наук Армении, маститый ученый Иосиф Абгарович Орбели.

Академик Иосиф Орбели родился в городе Кутаиси 8-го (20-го) марта 1887 г. в армянской семье. Окончив в Тифлисе классическую гимназию, он в 1904 г. поступил на историко-филологический факультет Петербургского университета, где учился у выдающихся ученых Жебелева, Марра, Смирнова, Бартольда.

Еще в студенческие годы он проявил себя в области языкознания, археологии, искусствоведения. Начиная с 1909 г., когда ему было всего 22—23 года, он принимал участие в раскопках Ани и во время отсутствия Н. Я. Марра руководил Анийской археологической экспедицией.

В 1911 г. И. А. Орбели блестяще окончил два факультета Петербургского университета и тогда же был командирован Российской Академией наук в Турцию для изучения армянских, урартских и сельджукских памятников Западной Армении, в частности Васпуракана. Наряду с этим И. А. Орбели изучал быт и диалекты ар-

мянского и курдского населения и привез в Петербург богатые материалы.

В 1913 г. И. А. Орбели сдает магистерские экзамены по линии армяно-грузинской филологии и со следующего года в качестве приват-доцента приступает к чтению лекций в Петербургском университете.

В 1916 г. И. А. Орбели вместе с Н. Я. Марром был командирован в Ван, проводил там раскопки, во время которых была обнаружена 265-строчная уникальная клинописная надпись урартского царя Сардура II, представляющая исключительную ценность для урартоведения.

Однако талант И. А. Орбели как крупного ученого и исследователя широкого диапазона, как блестящего организатора, полного неистощимой энергии, проявился во всей полноте лишь после победы Великой Октябрьской революции.

С 1918 года он в качестве профессора Петроградского университета и члена ряда научных учреждений и организаций принимает активное участие в деле организации и перестройки востоковедческих, искусствоведческих и археологических учреждений.

Организаторский талант и энергия И. А. Орбели с особой силой проявились в Государственном Эрмитаже, где он работал с 1920 г. и директором которого был в 1934—1951 гг. Его усилиями был организован богатейший Восточный отдел Эрмитажа, который завоевал всемирную известность.

В 1935 г. И. А. Орбели был избран академиком Академии наук СССР.

В 1930—1941 гг. советская востоковедческая школа принимала достойное участие как в востоковедческих конгрессах, так и в важных всемирных юбилеях, в проведении которых большую роль играл И. А. Орбели.

Блестящие выступления И. А. Орбели на юбилейных торжествах встречали восторженный прием в широких кругах научной общественности.

Многие страницы плодотворной жизни И. А. Орбели связаны с развитием арменоведения, с развитием науки и научных учреждений Советской Армении и с подготовкой научных кадров.

И. А. Орбели в 1938 г. был избран председателем Армянского филиала Академии наук СССР. В 1938—1939 гг. он возглавил подготовку и празднование 1000-летнего юбилея армянского народного эпоса „Давид Сасунский“.

В 1943 г., в суровые годы Отечественной войны, по решению Советского правительства в Ереване был основан крупный научный центр—Академия наук Армянской ССР, и И. А. Орбели был избран ее первым президентом.

В период Отечественной войны И. А. Орбели долгое время находился в осажденном Ленинграде, откуда он не выезжал до тех пор, пока не были вывезены в тыл богатства Эрмитажа.

В условиях жестокой блокады он своими патриотическими выступлениями воодушевлял защитников Ленинграда.

Замечательный оратор, самоотверженный гражданин, И. А. Орбели умел воодушевлять всех. Его свидетельская обвинительная речь, произнесенная против фашистских разбойничьих главарей в 1946 г. на Нюрнбергском процессе, прогремела на весь мир.

Коммунистическая партия и Советское правительство высоко оценили заслуги И. А. Орбели перед Родиной и народом. Он был награжден двумя орденами Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и несколькими медалями.

До конца своих дней Иосиф Абгарович руководил Институтом востоковедения в Ленинграде, неустанно растил и воспитывал молодые кадры ученых в духе беззаветной преданности науке.

В лице Иосифа Абгаровича Орбели советская наука, в частности арменоведение, потеряла исследователя, обладавшего ярким талантом, светлым умом. Она потеряла учителя, ничего не жалевшего для своих учеников. Она потеряла ученого-новатора, умевшего схватить главное в сложнейших вопросах, человека смелого и непосредственного, пламенного гражданина-патриота.

Память о светлой жизни Иосифа Абгаровича Орбели навсегда останется неугасимой в науке и в наших сердцах.



О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

## Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах

Сообщение VII. Влияние щелочи на кинетику реакции  
персульфат—аминоспирты

В предыдущих работах этой серии было показано, что скорость реакций персульфат—вторичные алифатические амины возрастает при внесении в раствор гидроокиси калия пропорционально концентрации последней [1]. При этом порядок реакции не отклоняется от второго. В случае третичных аминов (триметил- и триэтил-) добавление в раствор гидроокиси калия не только ускоряет реакцию, но и меняет ее порядок; реакции становятся самоускоряющимися [2]. Все амины в кислой среде практически совсем не реагируют с персульфатом.

При исследовании кинетики реакций аминоспиртов с персульфатом калия в отсутствие в растворе сильной щелочи было установлено [3], что моноэтаноламин не реагирует с персульфатом по крайней мере до 40°C (возможно и выше); реакция диэтанолamina с персульфатом второго порядка. С одним моле персульфата реагируют два моля аминоспирта. В продуктах реакции обнаружено соединение с альдегидной группой, далее не окисляющейся. По завершении реакции среда становится кислой. Наконец, энергия активации равна 21 ккал/моль. Реакция триэтанолamina с персульфатом самоускоряющаяся, подобно реакции с другими третичными аминами. В случае аминоспиртов реакция в кислой среде также не протекает.

Из этих фактов было заключено, что первичным актом реакции персульфата как с аминами, так и с аминоспиртами является образование комплекса амин—персульфат путем связывания атома азота амина с атомом перекисного кислорода персульфата. Благодаря этому окисление амина при распаде комплекса может иметь место только через атом азота; самостоятельное и независимое окисление других групп амина (углеводородного радикала, окси-групп) персульфатом не может иметь места.

Если при окислении амина возникает промежуточный продукт, также легко окисляющийся персульфатом, то расход последнего во времени претерпевает самоускорение. Это имеет место, например, при окислении триэтиламина благодаря промежуточному образованию диэтилвиниламина, легко окисляющегося персульфатом в сильно-щелочной среде. Сильная щелочь, повышая окислительный потенциал персульфата, ускоряет не только первичное окисление амина при распаде комплекса амин—перекись, но и окисление промежуточного

соединения. Поэтому в таких случаях добавление сильной щелочи приводит к изменению порядка реакции, т. е. к самоускорению расхода персульфата.

При окислении аминспиртов персульфатом в отсутствие сильной щелочи образуется соединение с альдегидной группой. Можно было ожидать дальнейшего окисления альдегидного соединения персульфатом при добавлении в раствор сильной щелочи, т. е. надо ожидать как общего ускорения реакций, так и самоускорения расхода персульфата при добавлении сильной щелочи в растворы персульфата и аминспиртов. При этом возможно выявить кинетическую картину окисления промежуточного альдегидного соединения персульфатом.

С этой целью и предпринято настоящее исследование влияния сильной щелочи на кинетику реакций аминспиртов с персульфатом калия.

### Экспериментальная часть

Методика исследования кинетики реакций амин—персульфат описана в предыдущей статье [4]. За ходом реакции следили иодометрически, определяя оставшееся в пробе количество персульфата.

*Влияние сильной щелочи на кинетику реакции персульфат—моноэтаноламин.* При начальных концентрациях реагентов  $[P]_0 = [A]_0 = 0,050$  моль/л и  $[KOH]_0 = 0,625$  моль/л до  $35^\circ$  реакция практически не протекает. Начиная с  $35^\circ$  (и выше) реакция протекает с самоускорением (рис. 1 и 2). Из начальных, прямолинейных участков кривых

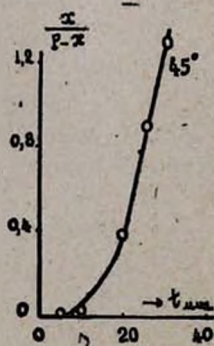


Рис. 1.

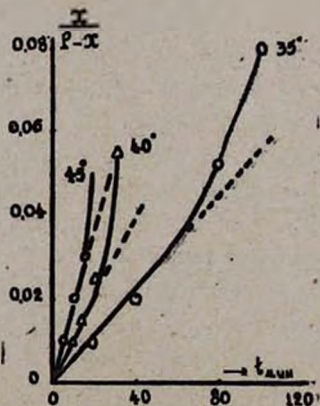
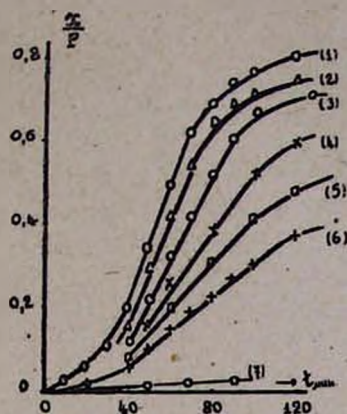


Рис. 2.

вычислена энергия активации медленной стадии, она оказалась равной  $23,8$  ккал/моль.

*Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат—диэтанол-амин.* Кинетические кривые при  $[P]_0 = [A]_0 = 0,025$  моль/л,  $t = 20^\circ$  и  $S_{кон} = 0,76-0,075$  моль/л приведены на рисунке 3.

Эти кривые имеют три участка: а) начальной, медленной стадии реакции, б) участок самоускорения, в) участок замедления. Исследо-



(1)  $C_{\text{кон}} = 0,76$  моль/л; (2) 0,50;  
(3) 0,38; (4) 0,25; (5) 0,125;  
(6) 0,075; (7) 0.

Рис. 3.

вано влияние начальных концентраций реагентов на каждый участок.

Результаты, полученные при анализе начальных, сравнительно медленных участков кривых, приведены в таблицах 1, 2 и 3 ( $W_0$  вычислено из тангенса угла прямых, вышедших из начала координат).

Таблица 1

$[A]_0 = 0,025$ ;  $[KON]_0 = 0,75$  моль/л

| $[P]_0$ м/л                                              | 0,050 | 0,025 | 0,0125 |
|----------------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| $W_0 \cdot 10^3$<br>м.л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> | 4,4   | 2,5   | 1,2    |

Таблица 2

$[P]_0 = 0,025$ ;  $[KON]_0 = 0,75$  моль/л

| $[A]_0$ м/л      | 0,050 | 0,025 | 0,0125 |
|------------------|-------|-------|--------|
| $W_0 \cdot 10^3$ | 5,0   | 2,5   | 1,3    |

Таблица 3

$[A]_0 = [P]_0 = 0,025$  моль/л

| $C_{\text{кон}} \text{ м/л}$ | 0,76 | 0,50 | 0,38 | 0,25 | 0,125 | 0,075 |
|------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| $W_0 \cdot 10^3$             | 0,50 | 1,66 | 1,17 | 0,83 | 0,50  | 0,22  |

Из этих данных следует, что скорость начальной области реакции описывается уравнением:

$$W_0 = k_0 [P] [A] [KON], \quad (E)$$

$$\text{где } k_0 = k_0' / [KON] + k_0''$$

Для определения зависимости скорости реакции в самоускоряющейся области от концентраций персульфата  $[P]$ , аминокспирта— $[A]$  и едкого кали  $[KON]$  сравнили друг с другом тангенсы углов средних, почти прямолинейных участков кинетических кривых для разных  $[P]_0$ ,  $[A]_0$  и  $[KON]$  при постоянстве двух величин.

Полученные результаты отображены на рисунках 4, 5 и 6.

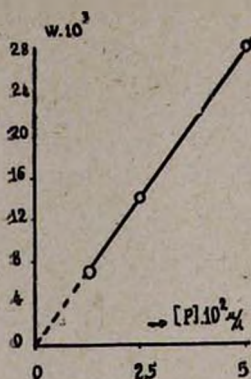


Рис. 4.

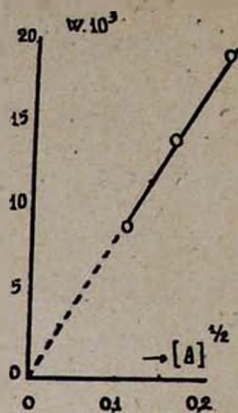


Рис. 5.

Таким образом, в самоускоряющейся области скорость реакции описывается уравнением:

$$W_1 = k_1 [P] \cdot \sqrt{[A] \cdot [KOH]} \quad (2)$$

(аналогичная закономерность получена при ацидиметрическом определении убыли щелочи во времени).

*Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат—триэтанолламин.* В этом случае также наблюдается ускоряющее действие сильной щелочи (см. рис. 7).

Влияние концентраций отдельных реагентов отображено на рисунках 7, 8 и 9.

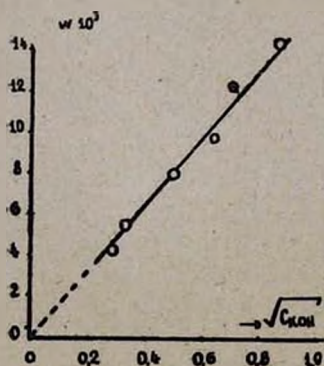


Рис. 6.

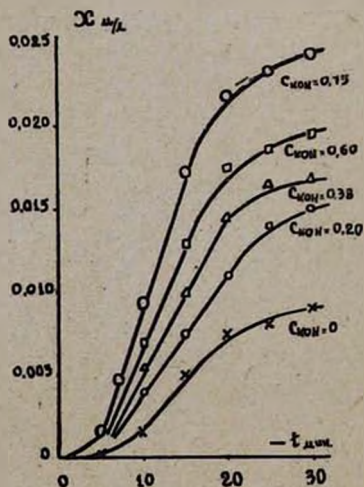


Рис. 7.

Аналогичным анализом показано, что в области самоускорения скорость выражается уравнением:

$$W_2 = W_2^0 + k_2 \cdot [P]^{1/2} \cdot [A] \cdot C_{KOH}^2 \quad (3)$$

а в начальной, медленной стадии опять уравнением (1).

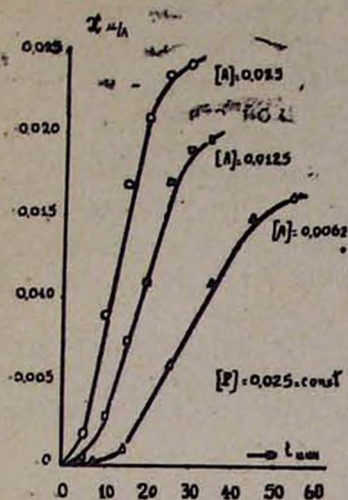


Рис. 8.

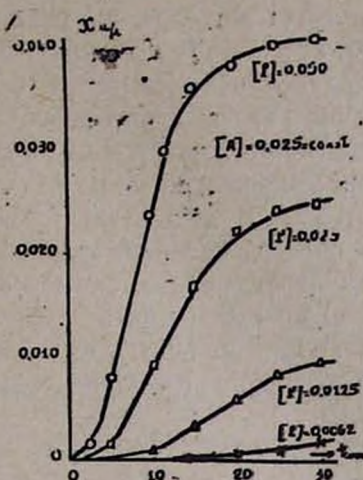


Рис. 9.

### Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных следует, что моноэтаноламин, не окисляющийся персульфатом в отсутствие сильной щелочи, окисляется в присутствии последней начиная с  $35^\circ$ , т. е. сильная щелочь и в этом случае ускоряет реакцию. Энергия активации первой, медленной стадии окисления несколько выше (23,8 ккал/моль), чем таковая при окислении диэтиламина персульфатом в отсутствие КОН (21 ккал/моль). На этом примере также подтверждается общая закономерность—первичные амины реагируют с перекисями труднее, чем вторичные и третичные, по-видимому, вследствие экранирования атома азота водородными атомами.

Кинетическая кривая расхода персульфата для всех трех аминокислот имеет один и тот же вид. Она состоит из трех участков: 1) первого, медленно возрастающего, 2) второго, самоускоряющегося и 3) третьего, замедляющегося в результате расходования исходных веществ.

Скорость расхода персульфата в первой, медленной стадии реакции описывается таким же уравнением (1), каким в случае окисления простых алифатических вторичных аминов. В этой стадии имеет место окисление исходного амина при распаде амин—перекисного комплекса, ускоренное сильной щелочью пропорционально первой степени концентрации последней. Дальнейшее самоускорение расхода окислителя может иметь место в следующих случаях: 1) если конечные продукты реакции автокаталитически ускоряют процесс окисления, 2) если в результате окисления исходного амина при распаде комплекса возникают промежуточные (валентно-насыщенные или ненасыщенные) продукты, также быстро окисляющиеся персульфатом в присутствии сильной щелочи.

Первое предположение исключается, так как введение некоторого количества раствора, где реакция аминоспирт—персульфат уже завершена, в раствор с исходными компонентами реакции не ускоряет последнюю и не сокращает период медленной стадии. Кроме того, максимальная скорость реакции (точка перегиба кинетической кривой) не соответствует 50%-ному расходу персульфата и не сохраняет постоянства при изменении начальных концентраций реагентов.

Прямым доказательством правильности второго предположения, т. е. образования промежуточного продукта и его дальнейшего окисления персульфатом, служат следующие факты:

а) При недостатке персульфата (против аминоспирта) также и в сильно-щелочной среде образуется соединение, содержащее альдегидную группу (реакции серебряного зеркала и динитрофенилгидразина).

б) При избытке персульфата альдегидная группа не обнаруживается. В сильно-щелочной среде с одним молем диэтиламина реагируют пять молей персульфата, а с одним молем триэтанолamina—восемь молей, т. е. имеет место глубокое окисление аминоспиртов персульфатом.

В то время как в медленной стадии скорость окисления аминоспиртов (и аминов) персульфатом описывается одним и тем же уравнением:

$$W_0 = k_0 [A] [P] [KOH], \quad (1)$$

в самоускоряющейся области для различных аминоспиртов скорость описывается различными уравнениями: для диэтанолamina уравнением

$$W_1 = k_1 [P] \sqrt{[A] \cdot [KOH]} \quad (2)$$

и для триэтанолamina—уравнением

$$W_2 = W_2^0 + k_2 [P]^{1/2} [A] [KOH]^2 \quad (3)$$

Различна также и стехиометрия реакций ди- и триэтанолaminов с персульфатом (см. выше). Это различие в кинетике и стехиометрии обусловлено, очевидно, различным числом окси-групп в молекулах соответствующих аминоспиртов. Следует отметить, что самоускоряющийся расход персульфата имеет место при реакции с триэтанолaminом также и в отсутствие сильной щелочи.

Таким образом, можно считать установленным, что причиной самоускорения реакций аминоспиртов с персульфатом является дальнейшее окисление персульфатом промежуточного продукта окисления аминоспирта—соединения альдегидного типа, ускоряемое сильной щелочью в различной степени для различных аминоспиртов.

Ускоряющее влияние щелочи на окисление альдегидов было наблюдеено также Поэткэ и Андрисом [5]. Они установили, что существует экспоненциальная зависимость между скоростью поглощения

кислорода раствором альдегида и рН среды. На основании их экспериментальных данных можно вывести следующее уравнение скорости этой реакции:

$$W_3 = a + b \sqrt{[\text{OH}^-]} \quad (4)$$

Интересно, что обнаруженное ими влияние сильной щелочи на окисление альдегидов с количественной стороны вполне соответствует нашим наблюдениям.

### В ы в о д ы

1. Скорость реакций персульфата с аминспиртами значительно ускоряется в присутствии сильной щелочи. Реакции становятся самоускоряющимися.

2. Скорость начальной, медленной стадии независимо от природы амина описывается общим уравнением

$$W_0 = k_0[A][P] + k_0'[A][P][\text{KOH}]$$

3. Скорость реакции в самоускоряющейся области в случае диэтанолamina выражается уравнением

$$W_1 = k_1[P] \sqrt{[A][\text{KOH}]}$$

а в случае триэтанолamina—уравнением

$$W_2 = W_2^0 + k_2[P]^{3/2}[A][\text{KOH}]^2$$

4. Причиной самоускорения является окисление промежуточного продукта альдегидного типа.

Ереванский государственный университет  
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 8 VI 1960

### Հ. Հ. Ջալիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան

## ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Հաղորդում VII: Հիմքի ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-ամինասպիրտների  
ռեակցիաների կինետիկայի վրա

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ

1. Կալիումի պերսուլֆատի և ամինասպիրտների միջև ընթացող ռեակցիաների արագությունը զգալիորեն աճում է հիմքի ներկայությամբ: Այս ռեակցիաները ստանում են ինքնարագացող բնույթ:

2. Անկախ վերցրած ամինի բնույթից, սկզբնական, դանդաղ տիրույթի արագութիւնը նկարագրւում է

$$W_0 = k_0 [A] [P] + k_0' [A] [P] [KOH]$$

համասարումով:

3. Դիէթանոլամինի դեպքում ինքնարագացող տիրույթի արագութիւնը նկարագրւում է

$$W_1 = k_1 [P] \sqrt{[A] [KOH]}$$

համասարումով, իսկ տրիէթանոլամինի դեպքում՝

$$W_1 = W_2^0 + k_2 [P]^{1/2} [A] [KOH]^2$$

4. Ինքնարագացման պատճառը անդհիդրալին խումբ պարունակող միջանկյալ պրոդուկտի օքսիդացումն է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Շալտյախ, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 153 (1958).
2. Օ. Ա. Շալտյախ, Ն. Մ. Բեյլերյան, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 369 (1960)..
3. Օ. Ա. Շալտյախ, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 31, 73 (1960).
4. Օ. Ա. Շալտյախ, Ն. Մ. Բեյլերյան, ДАН АрмССР 30, 225 (1960).
5. W. Poethke, E. Andriss, Die Pharmazie 5, 61 (1950).

М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян

## Получение метасиликата кальция

Сообщение I. Получение метасиликата кальция обескремниванием.  
щелочного раствора метасиликата натрия известью

Комплексная переработка нефелиновых сиенитов по методу Манвеляна [1] дает возможность наряду со многими продуктами получить также метасиликат кальция, который, как показали лабораторные и опытно-заводские испытания, может найти широкое применение в различных отраслях промышленности: лакокрасочной, резинотехнической, машиностроительной, химической, в производстве сухих галванических элементов, удобрений и т. д. [2].

В процессе переработки нефелиновых сиенитов щелочным раствором получают также щелочно-кремнеземистые растворы, которые, наряду с использованием их для получения девятиводного метасиликата натрия, применяются также (в случае регенерации щелочного раствора) для получения метасиликата кальция путем обработки щелочно-кремнеземистых растворов известью. Этот процесс протекает количественно при 80°C в течение 10–20 минут и при этом в щелочном растворе почти полностью отсутствуют  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ . Регенерированный щелочной раствор вновь применяется для переработки нефелино-сиенитовой породы.

Метасиликат кальция из нефелиновых сиенитов получен впервые и для Советского Союза представляет большой научный и практический интерес, так как является новым промышленным химическим продуктом. В ближайшие годы намечается путем переработки нефелиновых сиенитов выпуск большого количества метасиликата кальция.

По разработанной схеме метасиликат кальция будет выделен из: а) растворов натриевой щелочи, б) растворов калиевой щелочи и в) смешанных растворов натриевых и калиевых щелочей. Получение метасиликата кальция из указанных растворов при различных температурах протекает не одинаково, и состав метасиликата кальция при этом меняется.

В настоящей статье приводятся результаты изучения процесса получения метасиликата кальция из щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих только натриевую щелочь.

В литературе описано несколько методов получения гидросиликатов кальция.

Геллер и Тейлор [3] синтезировали гидросиликат кальция в температурном интервале 110–150°C с исходным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0$  в гидротермальных условиях. Им при различных условиях опыта были получены гидросиликаты кальция  $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSiO}_3 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ . При отношениях  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5$  [4] в температурном интервале 110–200° и при малой продолжительности опыта получается  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

а при большой продолжительности опыта образуется  $\alpha, \beta, \gamma$ -дисиликат кальция —  $\text{Ca}_2\text{SiO}_5\text{O}_4$ . Авторы пришли к выводу, что получаемый при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1-3$ , низких температурах и небольшой продолжительности опыта гидросиликат кальция  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , обладающий незначительной растворимостью при низких температурах, является промежуточным соединением.

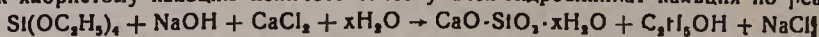
Гринберг [5] синтезировал гидросиликаты кальция при разных отношениях  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  и разных температурах. Им были получены гидросиликат кальция —  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с примесью 1%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 4%  $\text{CaCO}_3$ , чистый  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также смесь  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Бейтлихом [6] было изучено взаимодействие  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в водных растворах при 30° методом измерения электропроводности и установлено образование соединений  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . При образовании их имеет место также и процесс адсорбции.

Тейлор [7] изучил взаимодействие  $\text{CaO}$  с  $\text{SiO}_2$  при 17—20°. Рентгенографическим изучением полученных осадков было показано образование  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Гидросиликат кальция имел слоистую структуру с  $\text{CaO}$  между слоями.

Кряковой [8] была изучена растворимость в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при 25 и 45°. Было установлено, что равновесие достигалось в течение 1—3 месяцев и в осадке получались соединения  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Гидросиликаты кальция из неводных растворов с различным отношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  получил Михальченко [9] и сравнил их с аналогичными (по  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) природными гидросиликатами кальция. В качестве исходных продуктов были взяты спиртовой раствор эфира ортокремневой кислоты —  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и спиртовой раствор безводного  $\text{CaCl}_2$ . К ним прибавляли по каплям раствор едкого натра в эквивалентном к хлористому кальцию количестве. Получался гидросиликат кальция по реакции:



Автором был получен ряд гидросиликатов. Было доказано, что причиной многообразия существующих гидросиликатов кальция является полимерность молекул кремнекислоты и хлористого кальция.

Калозек и Рой [10] и Тейлор [11] изучали природу воды в силикате кальция. Из работ Тейлора следует, что при нагревании силиката кальция до 100° в нем остается еще одна молекула воды, до 250° — 0,5 молей, а при 450° происходит полное обезвоживание.

Как видно из приведенного выше литературного обзора, получение метасиликата кальция путем каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью и известковым молоком в литературе не упоминается. Настоящая работа посвящается изучению этого вопроса.

### Экспериментальная часть

Для изучения возможности получения метасиликата кальция путем каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью нами были поставлены две серии опытов. В первой серии опыты ставились при температуре до 100°, во второй серии от 100 до 180°.

Условия опытов и данные химического анализа исходных растворов приводятся в таблице 1.

Опыты ниже 100° проводились в трехтубусной колбе емкостью 500 мл с мешалкой и термометром. В колбу вливалось 400 мл щелочно-кремнеземистого раствора, который нагревался до требуемой температуры, и при постоянном перемешивании добавлялась сухая известь. При заданной температуре выдерживалось требуемое опытом время. Пульпа фильтровалась при температуре опыта на фильтре

Таблица 1

| Анализ исходного раствора г/л |                                 |                   |                  | У с л о в и я о п ы т а  |               |                  |      |                  |      |                                        |                        |              |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------|---------------|------------------|------|------------------|------|----------------------------------------|------------------------|--------------|
| общая щелочность              |                                 |                   |                  | количество раствора в мл | мол. отн. CaO | анализ извести   |      |                  |      | максимальная температура процесса в °C | время процесса в часах |              |
|                               |                                 |                   |                  |                          |               | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | вл.  |                                        |                        | ппп          |
| NaOH                          | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |                          |               |                  |      |                  |      |                                        |                        |              |
| для первой серии              |                                 |                   |                  |                          |               |                  |      |                  |      |                                        | 30, 40, 50             | 0,5; 1; 0,2; |
| 324,80                        | 15,90                           | 261,02            | 82,02            | 400                      | 1             | 98,28            | 0,26 | 0,41             | 0,55 | 60, 70, 80                             | 3 и 5,0                |              |
| для второй серии              |                                 |                   |                  |                          |               |                  |      |                  |      |                                        |                        |              |
|                               | 18,55                           | 251,88            | 74,89            | 2000                     | 1             | 98,54            | 0,29 | 0,58             | 0,35 | 100, 120, 140, 160, 180                | 2                      |              |

Шотта № 2 с дополнительным матерчатым фильтром при постоянном вакууме—400 мм Hg.

Опыты от 100 до 180° проводились в автоклаве емкостью 3 л с мешалкой и внешним боковым обогревом.

Автоклав загружался 2 л раствора метасиликата натрия, соответственным количеством извести и нагревался при постоянном перемешивании до заданной температуры. Продолжительность опыта—два часа. Пульпа фильтровалась в горячем виде. Осадок промывался горячей водой и высушивался.

### Результаты опытов

В опытах до 100° пульпа представляла собой белую, трудно сгущаемую, но легко фильтруемую массу.

Установлено, что оптимальными условиями обескремнивания является 80° при выдержке 0,5 часа. Наибольшее извлечение SiO<sub>2</sub> из раствора достигнуто при молярном отношении CaO/SiO<sub>2</sub>=1,0. При этих условиях процесс обескремнивания идет в сторону образования CaSiO<sub>3</sub>.

Данные о степени обескремнивания щелочно-кремнеземистого раствора при разных температурах и продолжительности процесса в процентах от содержания SiO<sub>2</sub> в исходном растворе приводятся в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2

| Продолжительность процесса в часах | Т. процесса в °C |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|
|                                    | 30               | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   |
| 0,5                                | 23,5             | 41,2 | 59,2 | 73,2 | 80,5 | 95,3 |
| 1,0                                | 50,9             | 58,5 | 76,3 | 88,4 | 94,0 | 96,0 |
| 2,0                                | 63,4             | 80,3 | 93,8 | 97,1 | 97,3 | 97,5 |
| 3,0                                | 72,3             | 91,6 | 94,4 | 97,2 | 97,9 | 98,0 |
| 5,0                                | 89,6             | 96,5 | 96,7 | 97,6 | 98,0 | 98,2 |

С повышением степени обескремнивания улучшается фильтруемость. Известь, взятая для обескремнивания раствора, практически почти количественно связывается с  $\text{SiO}_2$  раствора.

Метасиликат кальция, полученный в условиях до  $100^\circ$ , представляет собой мелкодисперсный, белый, пушистый порошок. В зависимости от условий его получения удельный вес  $= 2,34-2,70$ ; объемный

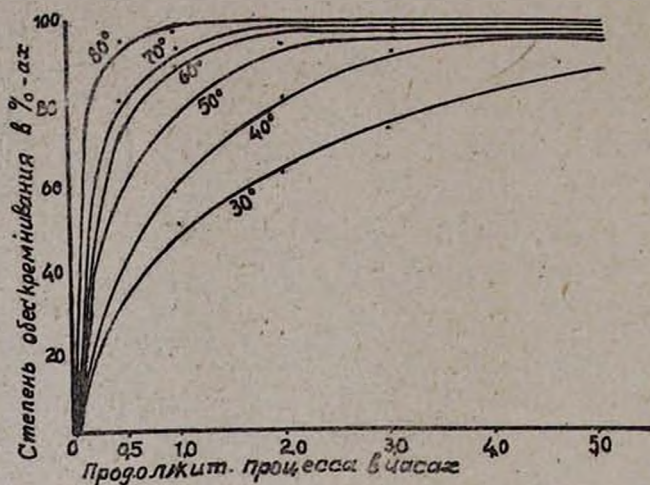


Рис. 1.

вес  $= 0,4-0,5$ ; мокрый ситовый анализ — остаток на ситах № 200 —  $2,0\%$ ; № 270 —  $5,5\%$ .

Свойства полученного метасиликата кальция не зависят от концентрации щелочи и  $\text{SiO}_2$  в начальном растворе. Концентрация  $\text{SiO}_2$  в растворе влияет только на густоту полученной пульпы и на процессы фильтрования и промывки.

Метасиликат кальция в воде частично подвергается гидролизу и теряет часть  $\text{CaO}$ , чем объясняется постоянная щелочность его водной суспензии при отсутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ ; гидролитически распадаясь в воде, он дает щелочную реакцию. Растворимость его в пересчете на  $\text{CaO}$  составляет  $0,11-0,126$  г/л при  $100^\circ$ . Ввиду его непрерывного гидролиза водными промывками невозможно установить предел промывки для удаления свободной щелочи из осадка.

Метасиликат кальция на воздухе постепенно поглощает углекислый газ, превращаясь в углекислый кальций и аморфный кремнезем, в атмосфере углекислого газа количественно превращается в углекислый кальций с выделением кремнезема.

Щелочность карбонизированного метасиликата кальция в водной суспензии значительно меньше (в пересчете на  $\text{CaO}$  —  $0,0061-0,014$  г/л при  $100^\circ$ ) щелочности некарбонизированного. Сравнительно низкая щелочность карбонизированного метасиликата объясняется меньшей степенью гидролитического распада  $\text{CaCO}_3$  по отношению к некарбонизированному метасиликату кальция.

На рисунке 2 приводится термограмма метасиликата кальция.

С повышением температуры процесса в интервале  $100-160^{\circ}$  пульпа постепенно сгущается, превращаясь в клейкую, тягучую, вязкую массу в комках, трудно фильтруемую. Такой метасиликат кальция, в

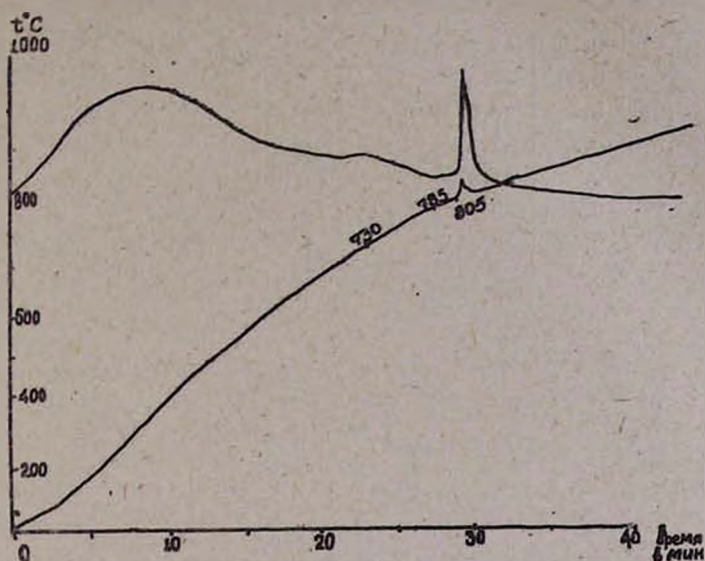


Рис. 2.

зависимости от температуры процесса его получения, содержит в связанном виде окись натрия в пределах  $1-12\%$ . С повышением температуры обескремнивания количество окиси натрия в нем увеличивается.

Трудно фильтруемая пульпа в горячей воде становится менее вязкой с выделением легкого, пушистого, сравнительно легко фильтруемого осадка. После сушки он представляет собой белый порошок с сравнительно большим объемным весом и меньшей дисперсностью. Осадок, полученный при  $160^{\circ}$  и выше, представляет собой мелкодисперсное, легкофильтруемое вещество с относительно большим объемным весом, с терпким вкусом, с постоянным химическим составом, соответствующим соединению  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

При дальнейшем повышении температуры процесса до  $180^{\circ}$  химический состав осадка не меняется. Промывка полученного соединения не вызывает изменения состава (окись натрия с трудом переходит в раствор).

При обескремнивании щелочного раствора метасиликата натрия известно увеличение количества подаваемой извести (в молярном соотношении  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = \text{до } 1,5$ ) не влияет на молярное соотношение окиси натрия к кремнезему в полученном натриево-кальциевом силикате (0,46).

Таблица 3

Анализ натриево-кальциевых силикатов, полученных при разных температурах

| Т. в °С | А н а л и з о с а д к а. |                               |       |     |                   |              | %, %                                      |       |
|---------|--------------------------|-------------------------------|-------|-----|-------------------|--------------|-------------------------------------------|-------|
|         | SiO <sub>2</sub>         | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO | Na <sub>2</sub> O | вл. при 400° | п п п (H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> ) | сумма |
| 60      | 38,80                    | 0,79                          | 46,62 | сл. | —                 | 8,64         | 3,49                                      | 98,34 |
| 80      | 39,97                    | 0,80                          | 47,35 | .   | —                 | 5,64         | 3,94                                      | 97,70 |
| 100     | 39,24                    | 0,72                          | 46,69 | .   | —                 | 9,33         | 3,34                                      | 99,32 |
| 120     | 37,81                    | 0,75                          | 47,54 | .   | сл.               | 8,18         | 3,73                                      | 98,01 |
| 140     | 35,42                    | 0,65                          | 41,07 | .   | 10,13             | 6,80         | 4,87                                      | 98,94 |
| 160     | 33,57                    | 0,41                          | 40,15 | .   | 15,72             | 4,30         | 5,11                                      | 99,26 |
| 180     | 33,81                    | 0,41                          | 39,34 | .   | 16,98             | 3,89         | 5,51                                      | 99,94 |

Таблица 4

Молярное соотношение компонентов в натриево-кальциевых силикатах, полученных при разных температурах

| Молярное соотношение компонентов                           | Т. процесса в °С |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
|                                                            | 60               | 80   | 100  | 120  | 140  | 160  | 180  |
| 1. Na <sub>2</sub> O : SiO <sub>2</sub>                    | —                | —    | сл.  | 0,04 | 0,28 | 0,46 | 0,46 |
| 2. CaO : SiO <sub>2</sub><br>(с учетом CaCO <sub>3</sub> ) | 1,15             | 1,17 | 1,16 | 1,15 | 1,05 | 1,06 | 1,03 |
| 3. CaO : SiO <sub>2</sub>                                  | 1,0              | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  |

При обескремнивании известковым молоком или известью щелочных растворов кремнезема, содержащих силикат, в температурном интервале 60—180° получают осадки трех типов.

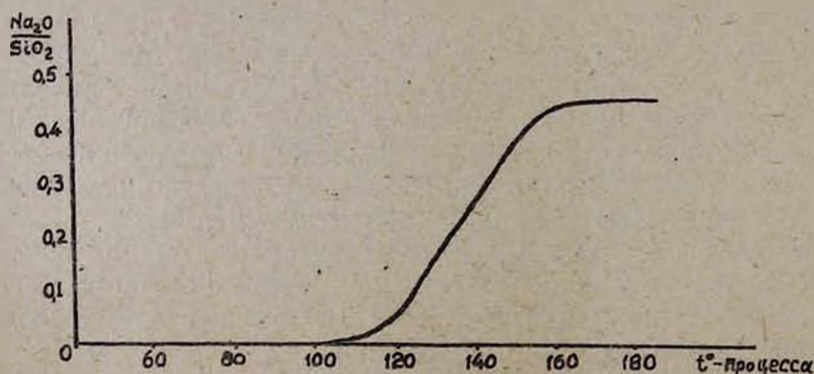


Рис. 3.

В температурном интервале 60—120° получается тонко-дисперсный метасиликат кальция, который после промывки водой не содержит щелочи и состав его почти соответствует формуле CaSiO<sub>3</sub>. Имеющийся в осадке избыток CaO обусловлен присутствием карбоната кальция.

Полученные осадки изучены термографическим, рентгенофазовым и кристаллооптическим методами.

На термограммах осадков, полученных при температурах 60, 80, 100 и 120°, имеется три эндотермических и один экзотермический эффект (рис. 4).

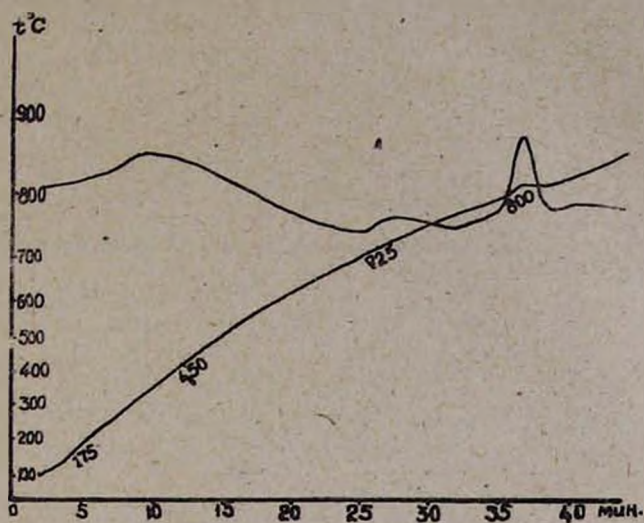


Рис. 4.

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потере веса приводятся в таблице 5.

Таблица 5

Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом

| Т. нагрева<br>в °C | Время<br>нагрева<br>в мин. | Потери<br>веса в % | Состав в весовых % |       |                               |                               |
|--------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|
|                    |                            |                    | SiO <sub>2</sub>   | CaO   | R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O<br>при 400°C |
| 20                 |                            | —                  | 39,97              | 47,35 | 0,80                          | 5,64                          |
| 100                | 3                          | 1,77               | 44,07              | 46,72 | 1,11                          | 4,85                          |
| 175                | 5                          | 5,82               | 45,89              | 46,03 | 2,85                          | 2,25                          |
| 450                | 14                         | 12,06              | 48,72              | 44,17 | 3,44                          | 0,26                          |
| 725                | 26                         | 19,46              | 50,82              | 47,92 | 2,26                          | —                             |
| 800                | 34                         | 21,77              | 50,78              | 47,26 | 1,72                          | —                             |

Из таблицы 5 видно, что при температурах 100, 175, 450 и 725° из осадков удаляется абсорбционная и кристаллизационная вода, составляющие 19,46% осадка. Экзотермический эффект при температуре 800° соответствует переходу метасиликата кальция в волластонит. Потеря веса при температуре 800°, составляющая около 2%, соответствует разложению карбоната, присутствующего в осадке.

Все четыре осадка имеют одинаковые показатели преломления:  $n_g = 1,583$ ,  $n_p = 1,57$ .

Цнтенси вность

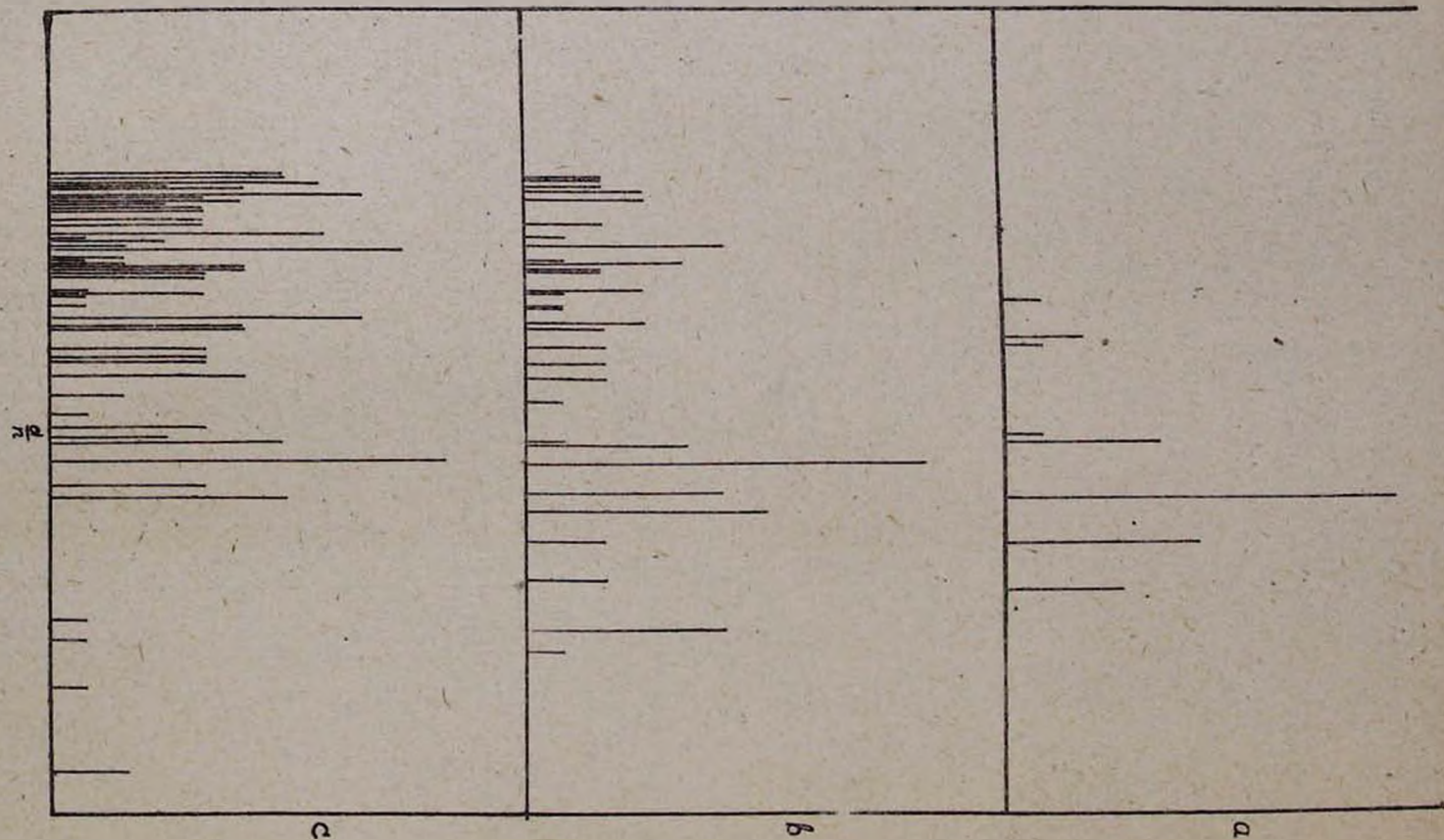


Рис. 5.

Данные рентгенофазового анализа показали, что все осадки имеют одинаковую дифракционную картину, следовательно и одинаковую кристаллическую решетку. Относительное расположение и интенсивность линий дифракционной картины приводится на рисунке 5. С изменением температуры, при сохранении постоянными остальных условий опытов, изменяется состав полученного осадка. Так, при температуре  $120^\circ$  в осадок начинает внедряться  $\text{Na}_2\text{O}$ , который при температуре  $150^\circ$  составляет около 10% осадка.

Термограмма этого осадка отличается от термограммы осадков, полученных при температурах до  $160^\circ$  (рис. 6). Как видно из термо-

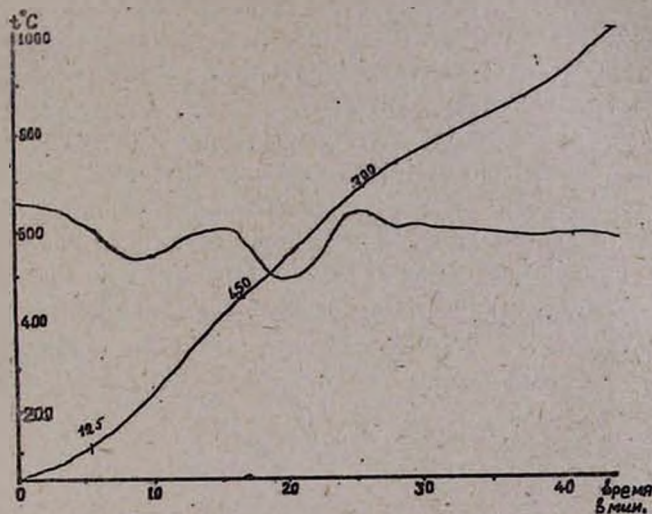


Рис. 6.

граммы, получаются три эндотермических эффекта. Результаты расшифровки термических эффектов приводятся в таблице 6.

Таблица 6

| Нагрев<br>в $^\circ\text{C}$ | Время<br>нагрева<br>в мин. | Потери<br>веса в % | С о с т а в в в е с о в ы х % |              |                        |                         |                                                 |
|------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|
|                              |                            |                    | $\text{SiO}_2$                | $\text{CaO}$ | $\text{R}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$<br>при $400^\circ\text{C}$ |
| 20                           | —                          | —                  | 35,42                         | 41,07        | 0,65                   | 10,13                   | 6,80                                            |
| 125                          | 7                          | 1,66               | 34,16                         | 38,86        | 2,21                   | 10,45                   | 3,42                                            |
| 450                          | 15                         | 7,12               | 36,93                         | 41,86        | 1,15                   | 13,70                   | —                                               |
| 700                          | 25                         | 14,95              | 40,51                         | 47,28        | 1,72                   | 12,98                   | —                                               |

Из таблицы 6 видно, что в эффектах, имеющих место при температурах  $125$ ,  $450$ ,  $700^\circ$ , общая потеря веса осадка составляет 14,95%, что соответствует удалению абсорбционной и кристаллизационной воды, а также потере при прокаливании.

Кристаллооптические исследования показывают, что форма и показатель преломления этого осадка сходны с данными осадков, полученными при температурах 160 и 180°, в которых количество  $\text{Na}_2\text{O}$  составляет около 16—17%.

Из рисунка 5 видно, что дебаегранны осадков, полученных при температурах 40, 60, 80 и 100°, отличаются от дебаегранны осадков, полученных как при температурах 120, 140, так и 160, 180°.

Как видно из рисунка 5, осадки, полученные при температуре до 120°, имеют структуру  $\text{CaSiO}_3$ .

При температуре 140°, при которой содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в осадке составляет ~10%, получается иная дифракционная картина, а при температурах 160 и 180° полученные осадки, соответствующие формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (по данным химического анализа), имеют другие дебаегранны, очень богатые линиями.

Термограммы осадков, полученных при температурах 160, 180°, идентичны и имеют три эндотермических эффекта. Результаты расшифровки термических эффектов химическим анализом и по потерям веса приводятся в таблице 7 и на рисунке 7. Как видно из таблицы, в эффектах происходит соответственно удаление воды как абсорбционной, так и кристаллизационной, составляющей приблизительно 10%.

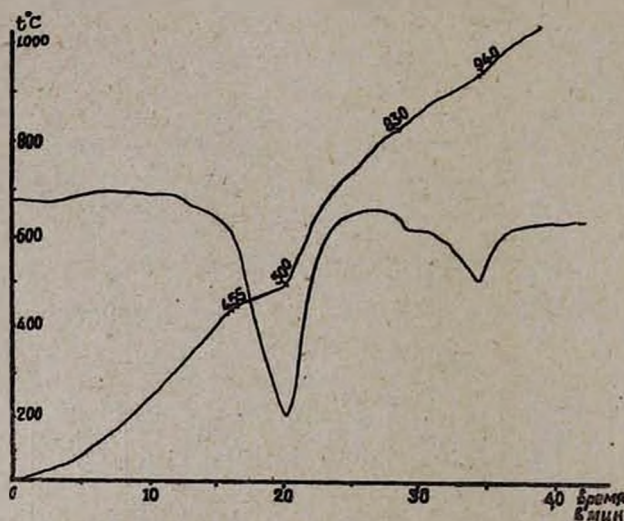


Рис. 7.

Таблица 7

| Т. нагре-<br>вания<br>в °C | Время<br>нагрева<br>в мин. | Потери<br>веса<br>в % | Состав в весовых % |              |                        |                       |                                   |                   |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-------------------|
|                            |                            |                       | $\text{SiO}_2$     | $\text{CaO}$ | $\text{R}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$<br>при 400°C | ппп при<br>1000°C |
| 9                          | —                          | —                     | 33,81              | 39,34        | 0,41                   | 16,98                 | 3,89                              | 5,51              |
| 500                        | 18                         | 2,73                  | 34,91              | 39,06        | 2,21                   | 17,22                 | 0,26                              | —                 |
| 850                        | 27                         | 8,98                  | 35,65              | 41,54        | 1,22                   | 22,47                 | —                                 | —                 |
| 940                        | 42                         | 10,66                 | 35,23              | 40,17        | 1,85                   | 22,08                 | —                                 | —                 |

## В ы в о д ы

Изучен процесс обескремнивания известью и известковым молоком щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих метасиликат натрия, при температурах до  $100^\circ$  и выше. При этом установлено:

а) при обескремнивании щелочно-кремнеземистых растворов при температуре до  $100^\circ$  известью или известковым молоком независимо от концентрации метасиликата натрия в растворах получается тонкодисперсный метасиликат кальция, который после промывки не содержит щелочи и по составу практически соответствует формуле  $\text{CaSiO}_3$ ;

б) обескремнивание щелочно-кремнеземистых растворов выше  $100^\circ$  известью или известковым молоком независимо от содержания метасиликата натрия в растворе приводит к образованию натрий-кальциевого силиката, состав которого соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Удаление натриевой щелочи путем промывки осадка не удается.

в) метасиликат кальция, получаемый ниже  $100^\circ$ , представляет собой тонкий, пушистый порошок с матовым блеском, без вкуса и запаха. Он частично гидролитически распадается в воде, и вода приобретает щелочную реакцию. Натрий-кальциевый силикат, по сравнению с метасиликатом кальция, представляет собой более жесткий белый порошок, разлагается при действии минеральных кислот.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 15 VII 1960.

Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Գալստյան

## ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Հաղորդում I: Կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը ճատրիումի մետասիլիկատի հիմնային լուծույթները կրով սիլիկազրկելիս

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ինչպես ցույց են տալիս լաբորատոր և կիսագործարանային փորձարկումները, կալցիումի մետասիլիկատը լալն կիրառություն կարող է զտնել արտադրության զանազան ճյուղերի մեջ, ինչպես օրինակ՝ լաքերի և ներկերի, ռետինատեխնիկական, մեքենաշինության և այլ արդյունաբերությունների մեջ:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված կալցիումի մետասիլիկատի ստացումը սիլիկահողի նատրիումական հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով սիլիկազրկելիս, մինչև  $100^\circ$  և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում:

Ցույց է տրված, որ սիլիկահողի հիմնային լուծույթները կրով կամ կրակաթով մինչև  $100^\circ$ -ում սիլիկազրկելիս, անկախ լուծույթում եղած նատրիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայից, ստացվում է նուրբ կալցիումի դիսպերսված մետասիլիկատ, որը լվացվելուց հետո հիմք չի պարունակում և հիմնականում համապատասխանում է  $\text{CaSiO}_3$ -ի ֆորմուլային, իսկ սիլիկահողի հիմնային լուծույթները  $100^\circ$ -ից բարձր ջերմաստիճաններում կրով սիլիկազրկելիս ստաց-

վում է մի միացություն, որը լուր բաղադրությամբ հիմնականում համադրատասխանում է  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ֆորմուլային: Այս միացության միջից  $\text{Na}_2\text{O}$  չի հաջողվում ջրով լվանալով հեռացնել:

Ուսումնասիրված են ստացված նստվածքների թերմիկ, քլորեղ-օպտիկական և ակնոգենաֆազային հատկությունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авторское свидетельство № 72427, 25/II, 1948.
2. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Авторское свидетельство № 638726/23; Бюллетень изобретений 13, 1960; М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, Р. Л. Мирумян, С. Х. Тевосян, Л. А. Ахназаров, С. Х. Оганян, К. А. Исаян, А. Ю. Курмашев, Промышленность Армении 2, 1960; М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, Н. М. Григорян, Авторское свидетельство № 648706/24, 15/VI, 1960; Бюллетень изобретений 18, 1960.
3. J. Heller, H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1951, 2397.
4. Ови же, J. Chem. Soc. 1018, 2535 (1952).
5. S. A. Grenberg, J. Phys. Chem. 53363 (1954).
6. A. E. Bettlich, J. Chem. Soc. 80, 1932 (1938).
7. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 30, 3682 (1938).
8. А. Н. Крякова, ЖПХ 11, 1103 (1938).
9. В. А. Михальченко, ЖПХ 25, 805 (1952).
10. A. L. Kalousek, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 40, 236 (1957).
11. H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc. 1953, 163.

М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян,  
С. С. Караханян, Л. С. Мелик-Исраелян

## Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами

Сообщение VI. Влияние ингибиторов на процесс окисления сульфита кальция в сульфат кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота

В процессе щелочного поглощения сернистого ангидрида из дымовых газов часть поглощаемого  $\text{SO}_2$  превращается в сульфат, образуя сульфит-сульфатные суспензии.

Вести процесс поглощения с получением только сульфита или сульфата практически невозможно, так как содержащиеся в дымовых газах металлы переменной валентности инициируют окисление сульфита, а наличие органических веществ фенольного типа приводит к торможению процесса окисления.

Ранее нами были сообщены результаты окисления сульфитов в сульфаты кислородом воздуха, проводившегося с окислами азота как газовым инициатором [1]. В данной работе в этом процессе поведение окислов азота как инициатора изучено в присутствии различных ингибиторов.

Несмотря на имеющиеся многочисленные работы по отрицательному катализу основным методом подбора ингибиторов является эмпиризм и метод аналогии. Процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_4$  сильно замедляется такими ингибиторами, как фенол, парафенилендиамин, гидрохинон, фурфурол, глицерин, парааминофенол и т. д. [2]; поэтому нами исследовалось влияние этих веществ на процесс окисления сульфита в сульфат кислородом воздуха при наличии следов окислов азота как инициатора. Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной нами ранее [1].

Расход сернистого газа и окислов азота контролировался анализом газовой смеси методом эвакуированных колб. В качестве поглотителя использовалась суспензия гидроокиси кальция (ЧДАТУ—МХП—2660—51) в количестве 2 г на 100 мл дистиллированной воды.

Вначале через суспензию гидроокиси кальция пропусклся сернистый газ с воздухом в течение 10 минут. В полученную суспензию добавлялся ингибитор в количестве 0,3% от веса сульфита, после чего через нее пропусклся либо воздух (2,35 мл/мин), либо воздух со следами окислов азота (раздельная подача).

При совместной подаче через суспензию гидроокиси кальция пропускались сернистый газ, окислы азота и воздух одновременно. Опыты проводились при температуре 25°C.

Как следует из экспериментальных данных (см. рис. 1—6), в процессе окисления сульфита кальция в сульфат кислородом

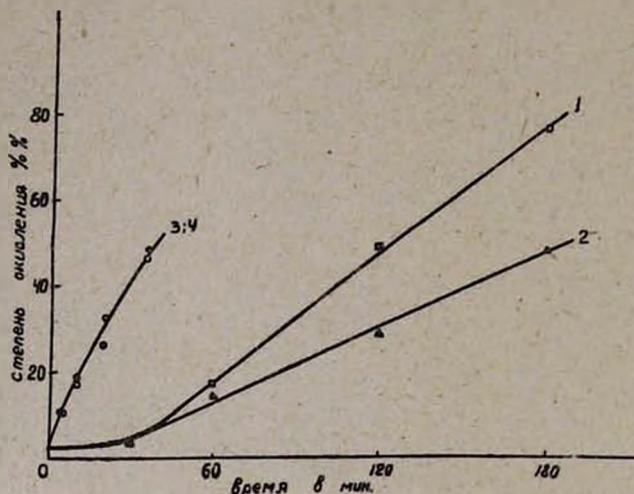


Рис 1. Влияние фенола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие фенола и окислов азота; 2. в присутствии фенола без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без фенола; 4. в присутствии окислов азота и фенола.

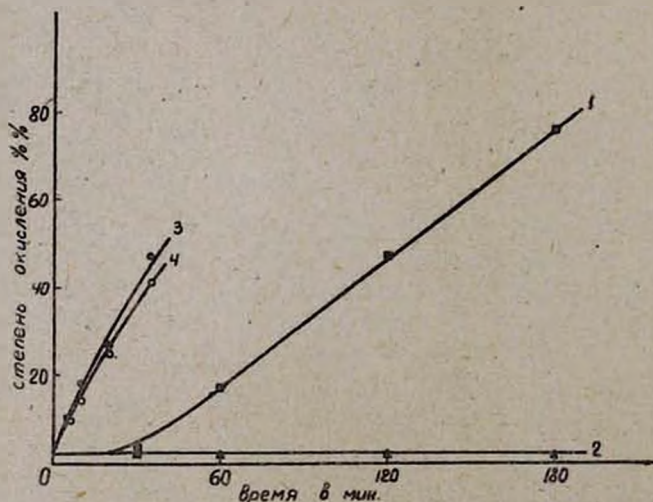


Рис. 2. Влияние парафенилендиамина на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие парафенилендиамина и окислов азота; 2. в присутствии парафенилендиамина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парафенилендиамина; 4. в присутствии окислов азота и парафенилендиамина.

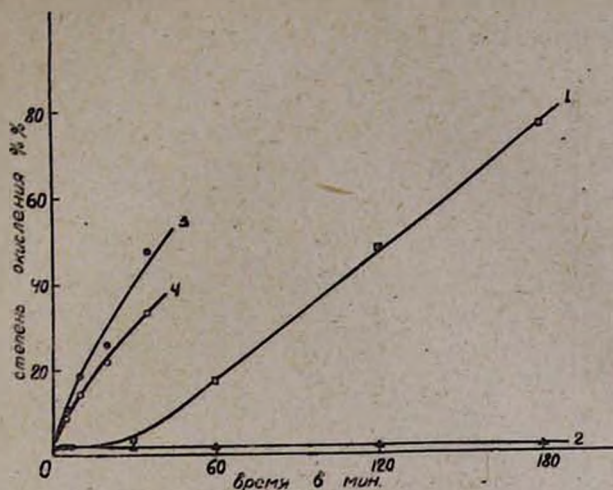


Рис. 3. Влияние гидрохинона на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие гидрохинона и окислов азота; 2. в присутствии гидрохинона без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без гидрохинона; 4. в присутствии окислов азота и гидрохинона.

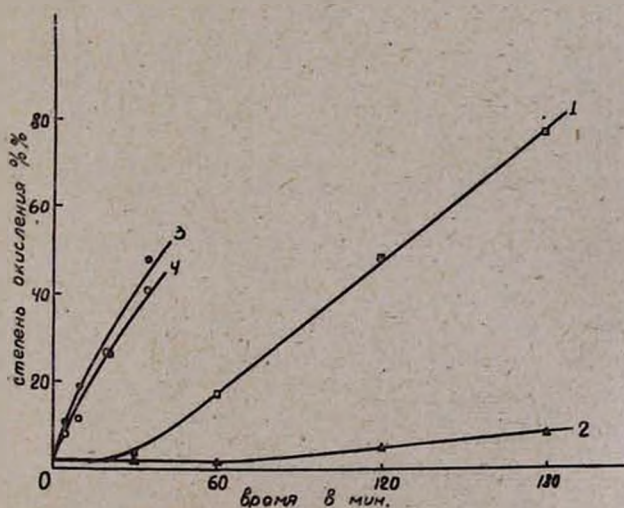


Рис. 4. Влияние фурфурола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие фурфурола и окислов азота; 2. в присутствии фурфурола без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без фурфурола; 4. в присутствии окислов азота и фурфурола.

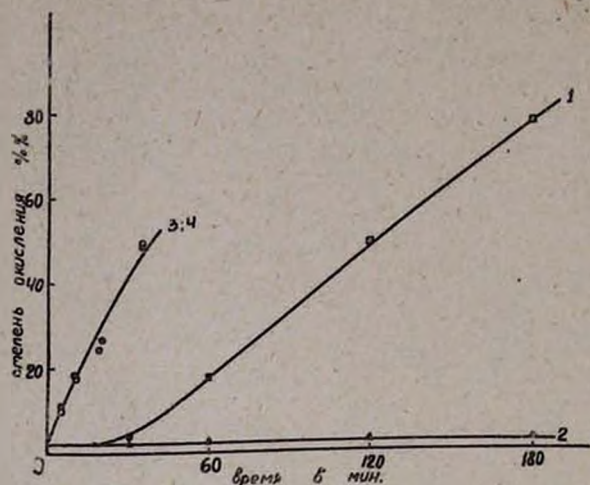


Рис. 5. Влияние парааминофенола на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие парааминофенола и окислов азота; 2. в присутствии парааминофенола и окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парааминофенола; 4. в присутствии окислов азота и парааминофенола.

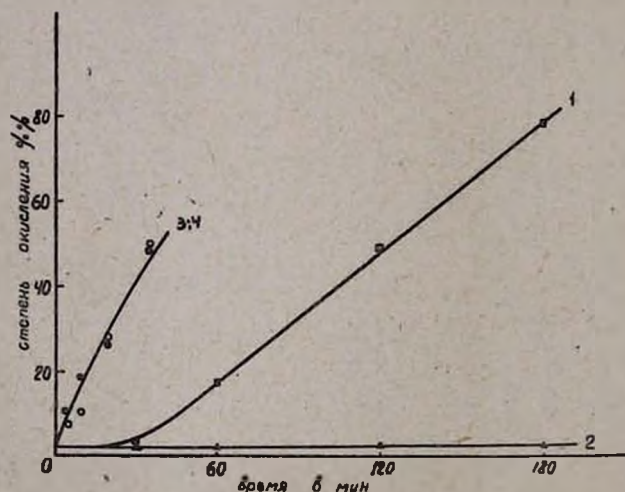


Рис. 6. Влияние глицерина на степень окисления сульфита кальция в сульфат: 1. в отсутствие глицерина и окислов азота; 2. в присутствии глицерина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без глицерина; 4. в присутствии окислов азота и глицерина.

воздуха ингибиторы парааминофенол, гидрохинон, парафенилендиамин, фурфурол и глицерин останавливают процесс окисления, тормозящее действие фенола выражается слабо. В присутствии следов окислов азота тормозящее действие фенола, глицерина, парааминофенола (0,3% от веса сульфита) исчезает, а гидрохинон, парафенилендиамин и фурфурол оказывают весьма слабое тормозящее действие на процесс окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$ .

Влияние ингибиторов на процесс превращения  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  при совместной подаче газовой смеси изучалось на примере парафенилендиамина. Установлено, что при этом тормозящее действие ингибиторов выражено более сильно. Так, при наличии 0,3% парафенилендиамина в растворе степень превращения при совместной подаче газов снижается от 40,1 до 17,7%, а при раздельной подаче—до 34,7% (см. рис. 2, 7 и табл. 1).

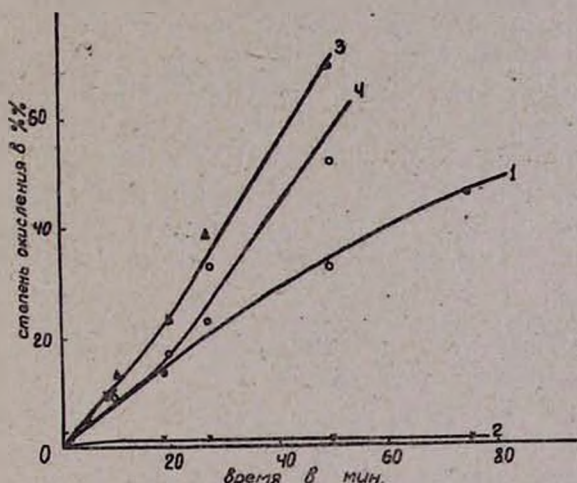


Рис. 7. Влияние парафенилендиамина на степень окисления  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_4$  (при совместной подаче газов): 1. в отсутствие парафенилендиамина и окислов азота; 2. в присутствии парафенилендиамина без окислов азота; 3. в присутствии окислов азота без парафенилендиамина; 4. в присутствии окислов азота и парафенилендиамина.

Исследовалось также влияние концентрации ингибиторов на процесс окисления  $\text{CaSO}_3$  в  $\text{CaSO}_4$ . Концентрация ингибиторов изменялась от 0,3 до 2% по отношению к весу сульфита. Из экспериментальных данных следует (см. табл. 1), что с увеличением концентрации ингибиторов до одного процента степень окисления сильно снижается, дальнейшее увеличение концентрации ингибиторов оказывает слабое влияние на дальнейшее понижение степени окисления. Так, при увеличении концентрации фурфурола до 1% степень окисления падает вдвое (от 40,1 до 20,5%), а дальнейшее повышение его концентрации не приводит к снижению степени превращения.

Из исследуемых ингибиторов более сильное тормозящее действие оказывает парааминофенол. Например, 1,5% последнего снижают степень превращения  $\text{CaSO}_3$  в  $\text{CaSO}_4$  от 40,1 до 9,5% (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации ингибиторов на процесс превращения  $\text{SO}_3^*$  в  $\text{SO}_4^*$  кислородом воздуха в присутствии окислов азота

| Концентрация ингибитора | Степень окисления в % |                |            |          |          |
|-------------------------|-----------------------|----------------|------------|----------|----------|
|                         | парафенилендиамин     | парааминофенол | гидрохинон | глицерин | фурфурол |
| —                       | 40,1                  | 40,1           | 40,1       | 40,1     | 40,1     |
| 0,15                    | 27,0                  | —              | —          | —        | —        |
| 0,3                     | 17,7                  | —              | —          | —        | —        |
| 0,5                     | —                     | —              | 15,3       | —        | —        |
| 0,6                     | 17,2                  | 15,3           | —          | —        | —        |
| 0,8                     | —                     | —              | —          | —        | 18,8     |
| 1,0                     | 16,2                  | 14,2           | 14,7       | 21,9     | —        |
| 1,2                     | —                     | —              | —          | —        | 21,0     |
| 1,5                     | 14,3                  | 9,5            | 11,3       | —        | —        |
| 1,6                     | —                     | —              | —          | 17,0     | —        |
| 2,0                     | —                     | —              | —          | —        | 23,1     |
| 2,2                     | —                     | —              | —          | 15,3     | —        |

Совместная подача; расход воздуха—2,35 л/мин., продолжительность опыта—30 мин., концентрация сернистого газа—1,7%, т. опыта—25°C.

### Выводы

1. Подтверждено, что парааминофенол, парафенилендиамин, фурфурол, гидрохинон и глицерин являются сильными ингибиторами в процессе окисления сульфитов в сульфаты кислородом воздуха. Фенол оказывает слабое тормозящее действие на этот процесс.

2. При окислении сульфита кальция кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота (при содержании ингибиторов в количестве 0,3% от веса сульфита) парааминофенол и глицерин не оказывают тормозящего действия на процесс превращения, а парафенилендиамин, гидрохинон и фурфурол тормозят его лишь незначительно.

3. Повышение концентрации ингибиторов до 1% от веса сульфита приводит к понижению степени окисления сульфита кальция в сульфат; дальнейшее повышение концентрации ингибиторов оказывает лишь слабое влияние на снижение степени окисления.

4. При совместной подаче газовой смеси тормозящее действие ингибиторов выражено более сильно.

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Ղազարյան  
 Հ. Ս. Պատյան, Ս. Ս. Կառախանյան, Լ. Ս. Մելիք-Խառապետյան

## ՓՈՔՐ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԵՎ ՆԻՏՐՈՋԱՅԻՆ ԳԱՋԵՐԻ ԿԱՆՆՈՒՄԸ ՀԻՄՔԵՐՈՎ ԵՎ ԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐՈՎ

Հաղորդում VI: Ինհիբիտորների ազդեցությունը օդի բավաճնով ազոտի օքսիդների հետքերի առկայությամբ կալցիումի սուլֆիտը սուլֆատի օքսիդացնելու պրոցեսի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պարաամինաֆենոլի, պարաֆենիլենդիամինի, ֆուր-ֆուրոլի, հիդրոսինոնի, գլիցերինի և ֆենոլի տարբեր քանակների ազդեցությունը կալցիումի սուլֆիտի օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Ցուլց է տրված, որ կալցիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով օքսիդացնելիս պարաամինաֆենոլը, պարաֆենիլենդիամինը, ֆուրֆուրոլը, հիդրոսինոնը և գլիցերինը հանդես են գալիս որպես ուժեղ ինհիբիտորներ: Ֆենոլը թույլ ազդեցություն է գործում օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Կալցիումի սուլֆիտը օդի թթվածնով ազոտի հետքերի առկայությամբ օքսիդացնելիս օքսիդացվող սուլֆիտի  $O_3^{10}$ -ի չափով պարաամինաֆենոլի և ֆուրֆուրոլի առկայությունը չի ազդում օքսիդացման պրոցեսի վրա, իսկ պարաֆենիլենդիամինը, հիդրոսինոնը և ֆուրֆուրոլը դանդաղեցնում են պրոցեսը միայն աննշան չափով:

Ինհիբիտորների կոնցենտրացիաների ավելացումը մինչև սուլֆիտի կշռի  $10^{-6}$ -ը զգալի չափով իջեցնում է օքսիդացման աստիճանը: Ինհիբիտորների քանակի հետագա ավելացումը պրոցեսի վրա թույլ ազդեցություն է գործում:

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 165, 249, 313 (1959); 13, 101, 397 (1960).
2. Т. Д. Авербух, ЖХП 11, 14 (1948).



А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян

## Микроопределение галогенов в органических соединениях

Сообщение III. Новый метод совместного микро- и полумикроопределения галогенов (Cl, Br и J) в органических соединениях

Очень часто органические соединения содержат одновременно два или три галогена. Классическим методом Кариуса и Прегля невозможно одновременно определить количество двух или трех галогенов; в лучшем случае можно определить их общую сумму.

Для совместного микроопределения галогенов (Cl, Br, J) в органических соединениях предложено ограниченное количество метод [1]. Все они имеют существенные недостатки: большую продолжительность анализа и необходимость применения относительно сложной аппаратуры.

Предыдущие наши сообщения [2] явились основой для предложения нового метода совместного микро- и полумикроопределения галогенов. Преимуществами разработанного нами метода являются непродолжительность и простота выполнения анализа. Органические вещества подвергаются полному разложению перманганатом калия в запаянных тугоплавких стеклянных трубках при температуре 400—500° в течение 1—2 часов. При этом галогены восстанавливаются и количественно переходят в ионную форму. Количества хлора и брома определяют меркуриметрическим способом, а количество йода—йодометрическим.

### Экспериментальная часть

Величина навески зависит от точности весов: она должна составлять 10—30 мг, если применяют обыкновенные аналитические весы, и 4—7 мг—если взвешивают на микроаналитических весах.

При совместном определении двух или трех галогенов обычно имеют дело с аликвотными объемами; поэтому рекомендуется употреблять бидестиллят, а для титрования—сантинормальные растворы. Взятие навесок, запайвание трубок для разложения, процесс разложения, вскрывание трубок, перенос содержимого в раствор и дальнейшую его обработку производят так, как было описано ранее [2].

*Определение хлора* ведут так, как описано в наших предыдущих двух сообщениях [2]:

*Определение брома* производят тем же способом, что и определение хлора. После сожжения вещества содержимое трубки обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют, затем фильтрат нейтрализуют 0,5 н. азотной кислотой, и раствор обесцвечивают 3%-ной пере-

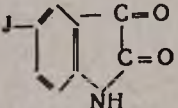
кисью водорода. После охлаждения раствора прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,02—0,025 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Результаты ряда анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

| Вещества                             | Навеска<br>в мг | Br в %         |         |         |
|--------------------------------------|-----------------|----------------|---------|---------|
|                                      |                 | вычис-<br>лено | найдено | разница |
| изо- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | 16,87           | 65,01          | 65,29   | +0,28   |
|                                      | 18,50           |                | 65,03   | +0,02   |
|                                      | 15,49           |                | 65,19   | +0,18   |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$      | 16,22           | 73,37          | 73,06   | -0,31   |
|                                      | 11,80           |                | 73,39   | +0,02   |
|                                      | 16,02           |                | 73,08   | -0,29   |
| изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ | 12,01           | 58,29          | 58,36   | +0,07   |
|                                      | 13,01           |                | 58,24   | -0,05   |
|                                      | 12,00           |                | 58,04   | -0,25   |
| $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  | 12,10           | 39,75          | 39,38   | -0,37   |
|                                      | 14,35           |                | 40,00   | +0,25   |
|                                      | 15,12           |                | 39,70   | -0,05   |

**Определение йода.** Продукт сжигания обрабатывают дестиллированной водой и, если раствор окрашивается в зеленый цвет, прибавляют 0,5 мл 10%-ного  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1—2 капли 3%-ной перекиси водорода до обесцвечивания раствора. Далее йод определяют по Лейперту [3]. Полученные результаты анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2

| Вещества                                                                                            | Навеска<br>в мг | J в %          |         |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|---------|---------|
|                                                                                                     |                 | вычис-<br>лено | найдено | разница |
| <br>(1-J-изатин) | 16,07           | 46,54          | 46,84   | +0,30   |
|                                                                                                     | 17,43           |                | 46,86   | +0,32   |
|                                                                                                     | 15,44           |                | 46,82   | +0,28   |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{J}$                                                   | 16,26           | 64,08          | 64,43   | +0,35   |
|                                                                                                     | 15,85           |                | 64,21   | +0,13   |
|                                                                                                     | 13,21           |                | 64,30   | +0,22   |

**Совместное определение хлора и брома\*.** Продукт сжигания после обработки бидистиллированной водой фильтруют, фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют бидистиллят до метки. В четыре конические колбы емкостью 100 мл переносят

\* Не имея в нашем распоряжении достаточного количества органических веществ, содержащих одновременно 2 или 3 галогена, для исследования мы приготовили искусственно смесь органических веществ, содержащих отдельно хлор, бром и йод.

пипетками по 20 мл исследуемого раствора. Для нейтрализации раствора и получения кислой среды к двум из этих аликвотных доз прибавляют по 0,5 мл 0,5 н.  $\text{HNO}_3$ , затем по 1—2 капли 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кипятят до обесцвечивания. После охлаждения растворов к ним прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Израсходованному количеству раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  соответствует общее количество хлора и брома. Во вторую пару аликвотных доз прибавляют по 1 мл 0,5 н.  $\text{HNO}_3$  и по две капли 5%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$ , кипятят раствор, упаривают до минимального объема, колбы промывают, прибавляют бидистиллят до начального объема (20 мл) и снова кипятят. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока йодкрахмальной бумагой не обнаруживают присутствие брома. После удаления последнего к исследуемому раствору прибавляют 3%-ный раствор перекиси водорода до обесцвечивания, а после охлаждения к раствору прибавляют 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01 н. раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Таким образом определяют количество хлора.

Отняв из общего количества раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , израсходованного на определение хлора и брома, количество, израсходованное на определение хлора, получают количество раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , соответствующее содержанию брома.

Полученные результаты анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3

| Вещества                                                                                                      | Навеска<br>отд. комп.<br>в мг | Общая на-<br>веска в мг | Cl в %         |              |         | Br в %         |              |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------|--------------|---------|----------------|--------------|---------|
|                                                                                                               |                               |                         | вычис-<br>лено | найде-<br>но | разница | вычис-<br>лено | найде-<br>но | разница |
| $\text{CH}_3\text{CClBrCHBrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$                                                       | 14,32                         | 14,32                   |                | 11,70        | +0,21   |                | 51,98        | +0,15   |
|                                                                                                               | 12,29                         | 12,29                   | 11,49          | 11,69        | +0,20   | 51,83          | 52,08        | +0,25   |
|                                                                                                               | 12,62                         | 12,62                   |                | 11,65        | +0,16   |                | 52,02        | +0,19   |
| I. $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3)_2$<br>о-ди-γ-хлоркротилфталат<br>Cl=20,68% | 10,40                         |                         |                |              |         |                |              |         |
|                                                                                                               |                               | 21,39                   | 10,05          | 10,01        | -0,04   | 33,40          | 33,44        | +0,04   |
| II. изо- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ Br=65,01%                                                            | 10,99                         |                         |                |              |         |                |              |         |
| I                                                                                                             | 10,60                         |                         |                |              |         |                |              |         |
|                                                                                                               |                               | 20,90                   | 10,40          | 10,63        | +0,23   | 32,97          | 32,95        | -0,02   |
| II                                                                                                            | 10,30                         |                         |                |              |         |                |              |         |

*Совместное определение хлора и йода.* Продукт сжигения после обработки бидистиллированной водой фильтруют. Фильтрат переносят в 100 мл мерную колбу, прибавляют бидистиллят до метки. В первой паре аликвотных доз (20 мл) определяют хлор, как описано выше, а во второй паре (20 мл)—йод по Лейперту. Полученные нами результаты анализов приведены в таблице 4.



Таблица 6

| Вещества                                                                     | Навеска<br>отд.<br>комп.<br>в мг | Общая<br>навеска<br>в мг | Cl в %         |         |         | Br в %         |         |         | J в %          |         |         |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
|                                                                              |                                  |                          | вычис-<br>лено | найдено | разница | вычис-<br>лено | найдено | разница | вычис-<br>лено | найдено | разница |
| I. Йодистый триметил (3-метил-2,3-хлорбутил)аммоний<br>Cl=21,76%<br>J=38,94% | 13,42                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br<br>Br=50,92%                             | 17,69                            | 33,11                    | 10,13          | 10,24   | +0,11   | 27,20          | 27,01   | -0,19   | 17,99          | 18,06   | +0,07   |
| I                                                                            | 13,99                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 14,28                            | 28,27                    | 10,76          | 10,88   | +0,12   | 25,72          | 25,50   | -0,22   | 19,27          | 19,26   | -0,01   |
| I                                                                            | 14,10                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 13,03                            | 27,13                    | 11,30          | 11,45   | +0,15   | 24,45          | 24,44   | -0,01   | 20,75          | 20,38   | -0,37   |
| I. γ-д-дибром-δ-хлоркапроновая кислота<br>Cl=11,49%<br>Br=51,83%             | 12,29                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II. 1-J-изатин<br>J=46,54%                                                   | 12,52                            | 24,81                    | 5,65           | 5,63    | -0,02   | 25,68          | 25,79   | +0,11   | 23,49          | 23,60   | +0,11   |
| I                                                                            | 14,06                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 11,26                            | 25,32                    | 6,38           | 6,49    | +0,11   | 28,80          | 28,95   | +0,15   | 20,67          | 20,77   | +0,10   |
| I                                                                            | 13,05                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 13,70                            | 26,75                    | 5,60           | 5,75    | +0,15   | 25,37          | 25,35   | -0,02   | 23,78          | 24,00   | +0,22   |
| I. Йодистый триэтилхлорбутиниламмоний<br>Cl=11,24%<br>J=39,98%               | 12,50                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II. изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br<br>Br=65,01%                        | 14,25                            | 26,75                    | 5,25           | 5,36    | +0,11   | 34,63          | 34,60   | -0,03   | 18,68          | 18,64   | -0,04   |
| I                                                                            | 12,49                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 14,28                            | 26,77                    | 5,24           | 5,36    | +0,12   | 34,64          | 34,71   | +0,07   | 18,68          | 18,73   | +0,05   |
| I                                                                            | 14,69                            |                          |                |         |         |                |         |         |                |         |         |
| II                                                                           | 13,11                            | 27,80                    | 5,90           | 6,03    | +0,13   | 30,65          | 30,65   | 0,00    | 21,10          | 21,16   | +0,06   |

**Совместное определение хлора, брома и йода.** Продукт сожжения после обработки бидистиллированной водой фильтруют, фильтрат переносят в 100 мл мерную колбу, прибавляют бидистиллят до метки. Берут три пары аликвотных доз по 10 мл. В первой паре определяют общее количество хлора и брома, во второй паре—хлор, а в третьей йод. Присутствие хлора и брома не мешает определению йода. Полученные результаты анализов приведены в таблице 6.

### В ы в о д ы

Предложен новый микро- и полумикрометод совместного определения галогенов (Cl, Br и J) в органических соединениях разложением последних перманганатом калия. При этом галогены количественно переходят в ионную форму в течение 1—2 часов при 400—500°. Количество галогенов определяют объемным методом, хлор и бром определяют меркуриметрическим методом, а йод—йодометрическим. В одной и той же навеске можно совместно определить два или три галогена. Точность определения галогенов  $\pm 0,00-0,35\%$ .

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 10 IX 1960

Ա. Ա. Աբրահամյան, Ռ. Ս. Սարգսյան

### ՀԱԼՈԳԵՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԵՋ

Հաղորդում III. Օրգանական միացությունների մեջ հալոգենների (քլորի, բրոմի և յոդի) համատեղ որոշման նոր միկրո- և կիսամիկրոեղանակ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է օրգանական միացությունների մեջ հալոգենների (քլորի, բրոմի և յոդի) համատեղ որոշման նոր միկրո- և կիսամիկրո եղանակ: Օրգանական միացությունների քայքայումը կատարվում է  $\text{KMnO}_4$ -ի օգնությամբ 400—500°-ում, 1—2 ժամվա ընթացքում: Այս պայմաններում հալոգենները քանակապես փոխարկվում են հալոգենների իոնների: Հալոգենների քանակը որոշվում է ծավալային եղանակով, ըստ որում քլորը և բրոմը որոշվում են մերկուրիմետրիկ, իսկ յոդը՝ յոդամետրիկ եղանակով:

Կշռումները կատարվում են սովորական АДВ—200 տիպի անալիտիկ կշեռքով:

Նույն կշռանքի մեջ հնարավոր է որոշել ինչպես երկու, նույնպես և երեք հալոգենների քանակը:

Հալոգենների որոշման ճշտությունը տատանվում է  $\pm 0,00-0,35\%$  սահմաններում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

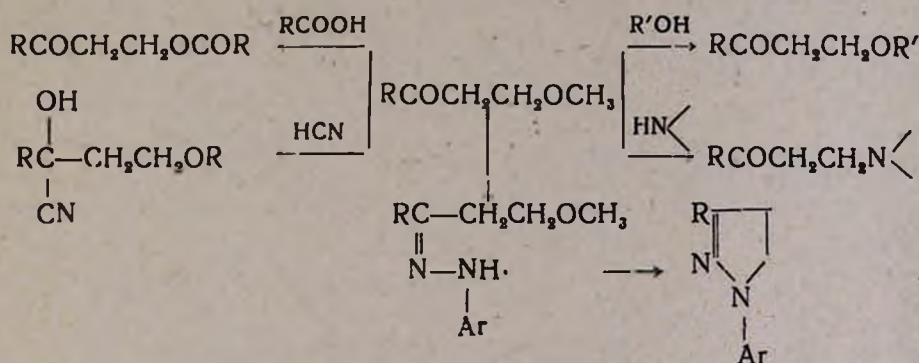
1. М. О. Коршун, Н. М. Чумаченко, ДАН СССР 99, 769 (1959); М. О. Коршун, Е. А. Бондаревская, ДАН СССР 110, 220 (1956); П. Н. Федосеев, М. Я. Собко, ЖАХ 10, 323 (1955); 13, 595 (1958); 14, 118 (1959); Л. Н. Лапин, Р. Х. Заманов, ЖАХ 10, 364 (1955); R. Belcher, A. M. G. Macdonald, A. J. Nutten, Mikrochim. acta 1, 104 (1954); W. Shöniger, Mikrochim. acta 1, 123 (1956).
2. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 341 (1959); А. А. Абрамян, С. М. Аташян, М. А. Балян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 343 (1960).
3. А. Фридрих, Практика количественного органического микроанализа. ИЛ, Москва, 1939.



С. А. Вартамян и Ш. Л. Шагбатьян

## С-Алкилирование с помощью β-алкоксикетонов

В течение последних нескольких лет в нашей лаборатории подверглись детальному изучению самые разнообразные превращения β-алкоксикетонов. Было установлено, что β-алкоксикетоны легко вступают в реакцию аминолита с водными растворами аминов, давая с хорошими выходами соответствующие β-аминокетоны [1]. При нагревании β-алкоксикетонов со спиртами, содержащими концентрированную серную кислоту, происходит обратимая реакция алкоголиза. Если радикал взятого спирта меньше радикала алкоксильной группы, алкоголиз протекает до конца [2]. Реакция ацидолиза этих кетонов протекает в присутствии ацетата натрия [3]. При получении фенилгидразонов кетоны подвергаются циклизации с образованием пиразолинов [2]:

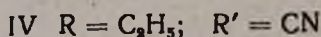
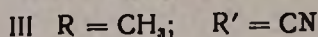
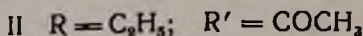
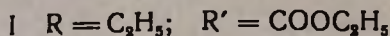
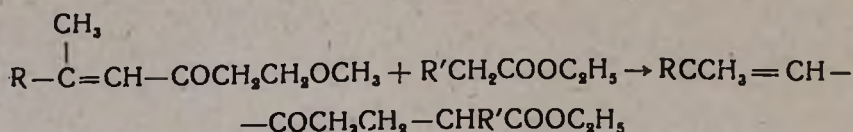


Подобно другим кетонам, β-алкоксикетоны легко конденсируются в обычных условиях с синильной кислотой, образуя соответствующие γ-алкокси-α-оксинитрилы [4].

Представляло интерес исследовать также реакции взаимодействия алкоксикетонов с веществами, содержащими метиленовую группу с подвижным атомом водорода. Известно, что последние под влиянием щелочных агентов легко присоединяются к α,β-непредельным кетонам [5]. Однако о их взаимодействии с алкоксикетонами в литературе нет сведений.

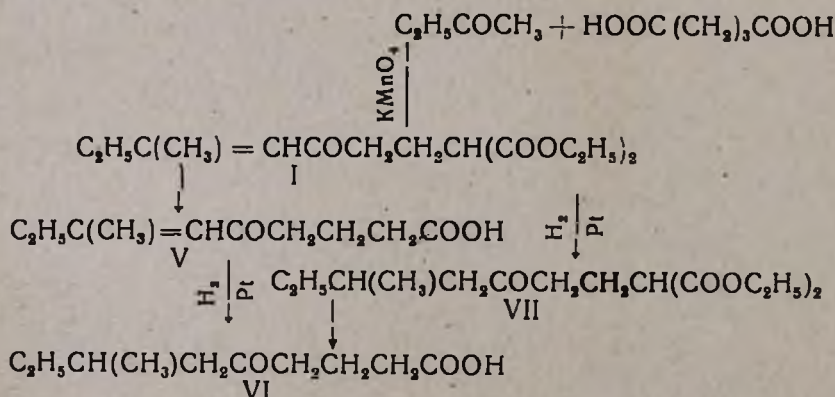
В настоящем сообщении мы описываем результаты наших исследований, полученные при изучении реакции взаимодействия β-алкоксикетонов с малоновым, ацетоуксусным и циануксусным эфирами, а также нитрометаном. Оказалось, что при нагревании смеси β-метоксикетонов с вышеуказанными эфирами в присутствии ацетата натрия получают соответствующие непредельные кетозэфиры. Так, например,

при взаимодействии 1-метокси-5-метил-4-гексен-3-она с малоновым и ацетоуксусным эфирами получают непредельные кетозэфиры, которые были синтезированы путем присоединения вышеуказанных эфиров к  $\beta,\beta$ -диметилдивинилкетону под влиянием алкоголята натрия [5]. Реакция 1-метокси-5-метил-4-гептен-(гексен)-3-она с малоновым, ацетоуксусным и циануксусным эфирами протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию соответствующих непредельных эфиров (I—IV):

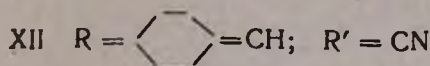
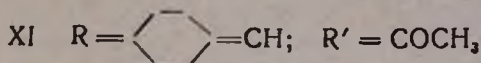
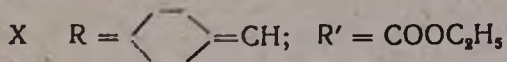
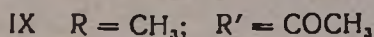
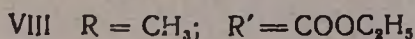
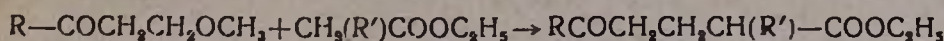


Строение эфиров доказано на примере соединения (I), окислением которого получены метилэтилкетон и глутаровая кислота. Следовательно, реакция протекает за счет алкоксильной группы, и не имеет места присоединение по  $\alpha,\beta$ -непредельной связи.

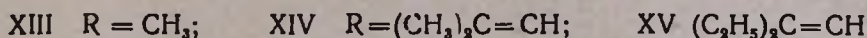
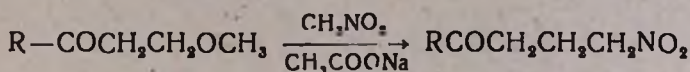
При омылении кетозэфира (I) с помощью спиртовой щелочи была выделена ожидаемая кетокислота (V), при гидрировании последняя превращается в 6-метил-4-кетопеларгоновую кислоту (VI), которая получается также при омылении 3-метил-8,8-дикарбоэтоксиктан-5-она (VII):



При взаимодействии ацетоуксусного, малонового и циануксусного эфиров с 1,1-пентаметил-5-метокси-1-пентен-3-оном и метил- $\beta$ -метоксиэтилкетонном получают соответствующие кетозэфиры (VIII—XII) по схеме:



При проведении этой реакции с помощью алкоголятов происходит уплотнение взятого метоксикетона, а при использовании анионита ЭДФ 10 Д происходит отщепление метанола, но к образовавшемуся при этом α,β-непредельному кетону не присоединяются вышеуказанные эфиры. Интересно отметить, что при нагревании смеси β-алкоксикетонов с нитрометаном в присутствии небольшого количества ацетата натрия также происходит реакция замещения с помощью нитрометана и получаются γ-нитрокетоны:



### Экспериментальная часть

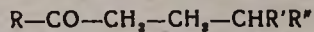
Исходные β-метоксикетоны синтезированы известным способом, константы совпали с литературными данными [6].

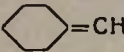
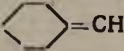
**3-Метил-8,8-дикарбоэтоксн-3-октен-5-он (I).** В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещено 23,4 г (0,15 моля) 1-метокси-5-метил-4-гептен-3-она [6], 24 г (0,15 моля) малонового эфира и 5 г безводного ацетата натрия. Реакционная смесь нагревалась на металлической бане в течение 12 часов при 145—150°. После охлаждения реакционной смеси добавлено 15 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме; получено 17,3 г (выход 45%) 3-метил-8,8-дикарбоэтоксн-3-октен-5-она; т. кип. 14<sup>х</sup>—149° при 1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4570.

Алкилирование ацетоуксусного и малонового эфиров с помощью остальных β-метоксикетонов проводилось так, как указано выше.

**Омыление 3-метил-8,8-дикарбоэтоксн-3-октен-5-она.** Раствор 16,6 г порошкообразного едкого кали, 75 мл метилового спирта, 28,4 г непредельного кетоефира перемешивался при комнатной температуре в течение 5 часов, затем на водяной бане 30 минут при 70°.

Таблица



| R                                                                                       | R'           | R''          | Выход в % | Т. кип.<br>в °C | Давление<br>в мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MRD            |         | А. н а л и з в % |       |       |       |      |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|-----------|-----------------|------------------|------------|------------|----------------|---------|------------------|-------|-------|-------|------|-------|
|                                                                                         |              |              |           |                 |                  |            |            | вычис-<br>лено | найдено | выч.             | найд. | выч.  | найд. | выч. | найд. |
|                                                                                         |              |              |           |                 |                  |            |            |                |         | С                | Н     | С     | Н     | Н    | Н     |
| 1                                                                                       | 2            | 2            | 4         | 5               | 6                | 7          | 8          | 9              | 10      | 11               | 12    | 13    | 14    | 15   | 16    |
| $(CH_3)_2C=CH$                                                                          | $CO_2C_2H_5$ | $CO_2C_2H_5$ | 70        | 152—54          | 2,5              | 1,4618     | 1,0469     | 69,71          | 70,70   | —                | —     | —     | —     | —    | —     |
| $(CH_3)_2C=CH$                                                                          | $COCH_3$     | $CO_2C_2H_5$ | 30        | 138—41          | 2                | 1,4715     | 1,0341     | 63,44          | 64,88   | —                | —     | —     | —     | —    | —     |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} C=CH$                         | $CO_2C_2H_5$ | $CO_2C_2H_5$ | 45        | 148—49          | 1,5              | 1,4570     | 1,0492     | 74,319         | 73,49   | 63,3             | 8,45  | 63,04 | 8,72  | —    | —     |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} C=CH$                         | H            | COOH         | 60        | 134—36          | 1                | 1,4700     | 1,0557     | 50,42          | 48,73   | 65,21            | 8,69  | 64,57 | 8,84  | —    | —     |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} C=CH$                         | $COCH_3$     | $CO_2C_2H_5$ | 27        | 140—42          | 1,5              | 1,4738     | 1,0256     | 68,26          | 69,76   | 66,1             | 8,70  | 66,23 | 8,83  | —    | —     |
| $(CH_3)_2C=CH$                                                                          | CN           | $CO_2CH_3$   | 50        | 150—53          | 3                | 1,4640     | 1,0884     | 52,28          | 52,92   | —                | —     | —     | —     | 6,7  | 6,59  |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{array} C=CH$                         | CN           | $CO_2CH_3$   | 46        | 135—39          | 1,5              | 1,4642     | 1,0832     | 56,60          | 57,01   | —                | —     | —     | —     | 6,27 | 6,15  |
|  =CH   | $CO_2C_2H_5$ | $CO_2C_2H_5$ | 58        | 181—82          | 2                | 1,4735     | 1,0694     | 81,35          | 81,36   | 65,80            | 8,38  | 65,53 | 8,13  | —    | —     |
|  =CH | $COCH_3$     | $CO_2C_2H_5$ | 23        | 174—75          | 2                | 1,4816     | 1,0877     | 76,74          | 77,50   | 64,51            | 81    | 64,3  | 8,23  | —    | —     |

| 1                                                                                              | 2                                             | 3                                             | 4  | 5      | 6   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----|--------|-----|
|  =CH          | CN                                            | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>               | 32 | 142—43 | 1   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CHCH}_3$  | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 70 | 131—32 | 1   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH—CH}_3$ | H                                             | COOH                                          | 70 | 135—37 | 2,5 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH                                                           | H                                             | NO <sub>2</sub>                               | 55 | 123—25 | 4   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C=CH}$    | H                                             | NO <sub>2</sub>                               | 48 | 128—31 | 4   |
| CH <sub>3</sub>                                                                                | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 25 | 110—11 | 1   |
| CH <sub>3</sub>                                                                                | COCH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 20 | 108—09 | 1   |
| CH <sub>3</sub>                                                                                | H                                             | NO <sub>2</sub>                               | 31 | 93—95  | 2   |

| 7      | 8      | 9      | 10     | 11    | 12   | 13    | 14   | 15   | 16   |
|--------|--------|--------|--------|-------|------|-------|------|------|------|
| 1,0912 | —      | —      | —      | —     | —    | —     | —    | 5,6  | 5,12 |
| 1,4449 | 1,0127 | 74,789 | 75,146 | 62,86 | 9,09 | 62,78 | 9,36 | —    | —    |
| 1,4530 | 1,0260 | 52,30  | 52,00  | 64,50 | 9,6  | 64,05 | 9,9  | —    | —    |
| 1,4750 | 1,0087 | 47,9   | 48,1   | 56,14 | 7,8  | 56,66 | 7,87 | 8,18 | 8,17 |
| 1,4753 | 1,0058 | 52,5   | 53,4   | —     | —    | —     | —    | 7,5  | 7,1  |
| 1,4360 | 1,0695 | 56,51  | 56,22  | 57,20 | 7,8  | 56,37 | 7,90 | —    | —    |
| 1,4430 | 1,0555 | 50,05  | 50,28  | 60    | 8    | 52,48 | 7,45 | —    | —    |
| 1,4550 | 1,1702 | 32,115 | 32,50  | —     | —    | —     | —    | 11,7 | 12   |

Основная часть метанола отогнана в легком вакууме, и остаток подкислен разбавленной соляной кислотой до слабо-кислой реакции, затем экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и после отгонки растворителя перегнан в вакууме. Получено 6 г  $\gamma$ -изокапроилмасляной кислоты (V), константы приведены в таблице.

*Гидрирование  $\gamma$ -изокапроилмасляной кислоты.* 10 г неопредельного кетозэфира (V) гидрированы в растворе 20 мл спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,3 л водорода, по теории требуется 1,15 л. Получено 7 г предельной кетокислоты (VI).

Остальные продукты гидрировались как описано выше. Константы полученных соединений приведены в таблице.

*Окисление.* При энергичном перемешивании к 9 г неопредельного кетодизэфира (I) в 150 мл воды в течение двух часов при температуре 2—4° мелкими порциями внесено 20 г мелко растертого перманганата калия. Затем температура реакционной смеси поддерживалась при 15° в течение трех часов. Перекись марганца была отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой.

Из нейтральных продуктов выделен метилэтилкетон, а из кислых продуктов было получено 1,5 г глутаровой кислоты, т. пл. 96—97°, в литературе т. пл. этой кислоты 97—98°.

*Алкилирование этилового эфира циануксусной кислоты с помощью  $\beta$ -метоксикетонов.* Смесь 0,1 моля этилового эфира циануксусной кислоты, 0,1 моля  $\beta$ -метоксикетона и 3 г безводного ацетата натрия при энергичном перемешивании нагревалась в течение 13—14 часов при 130—135°. Реакционная смесь после охлаждения подкислена разбавленной соляной кислотой, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Алкилирование нитрометана с помощью  $\beta$ -метоксикетонов проводилась аналогично вышеописанному; константы синтезированных соединений приведены в таблице.

## В ы в о д ы

Установлено, что при нагревании смеси  $\beta$ -метоксикетонов с малоновым, ацетоуксусным и циануксусным эфирами, а также нитрометаном в присутствии ацетата натрия происходит с-алкилирование; при этом получают соответствующие кетозэфиры и  $\gamma$ -нитрокетоны.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1960

## Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շաղբարյան

С-АЛКИЛИРОВАНИЕ  $\beta$ -АЛКОКСИКЕТОНОВ С ПОМОЩЬЮ

## Ա մ փ ո փ ու մ

Հաղորդման մեջ նկարագրում ենք մեր հետազոտությունների արդյունքները  $\beta$ -ալիօքսիկետոնների փոխազդման ռեակցիայի մալոնալին, ալցետոքացախաթթվական և ցիանքացախաթթվական էսթերների, ինչպես նաև նիտրոմեթանի հետ: Պարզված է, որ վերը նշված էսթերների և  $\beta$ -մետօքսիկետոնների խառնուրդը նատրիումի ալցետատի ներկալուծյամբ տաքացնելիս ստացվում են համապատասխան չհաջեցած կետոէսթերներ:

Այսպես, 1-մեթօքսի-5-մեթիլ-4-հեքսեն-3-ոնը մալոնալին և ալցետոքացախաթթվական էսթերների հետ փոխազդելով գոյացնում է չհաջեցած կետոէսթերներ, որոնք ստացված են վերը նկարագրված էսթերները միացնելով  $\beta$ , $\beta$ -դիմեթիլդիփրիկետոնին: Նատրիումի ալկոհոլատի ներգործությամբ 1-մեթօքսի-5-մեթիլ-4-հեքսեն-3-ոնի փոխազդման ռեակցիան մալոնալին ալցետոքացախաթթվական և ցիանքացախաթթվական էսթերների հետ ընթանում է վերը նկարագրվածի նման և համապատասխանաբար չհաջեցնում է 3-մեթիլ-8,8-դիկարբէթօքսի-3-հեքսեն-5-ոն-ի և 3-մեթիլ-8-կարբէթօքսի-3-դեկլինդիօն-5,9 (I, II) առաջացման: (I-V) էսթերների կառուցվածքն ապացուցված է տրված չհաջեցած կետոնների օրինակի վրա (I), որի օքսիդացմամբ ստացված է մեթիլէթիլկետոն և գլուտարաթթու: Հետևապես ռեակցիան ընթանում է ալիօքսի խմբի, և ոչ թե  $\alpha$ , $\beta$ -չհաջեցված կապի հաշվին:

Սպիրտային հիմքի օգնությամբ չհաջեցված կետոէսթերի (I) օճառացմամբ անջատված է սպասուղ կետոթթուն (V), որը հիդրելիս փոխադրվում է 6-մեթիլ-4-կետոպելարգոնաթթվի (VI), որը ստացվում է նաև 3-մեթիլ-8,8-դիկարբէթօքսիօքտան-6-օնից (VII):

Ալցետոքացախաթթվական, մալոնալին և ցիանքացախաթթվական էսթերները 1,1-պենտամեթիլեն-5-մեթօքսի-1-պենտեն-3-օն-ի և մեթիլ- $\beta$ -մեթօքսիէթիլկետոնի հետ տալիս են համապատասխան կետոէսթերներ (VIII, XII):

Վերը նկարագրված ռեակցիան ալկոհոլատների ներկալուծյամբ կատարելիս վերցրված մեթօքսիկետոնը խեղճանում է:

$\text{ЭДФ}-10\text{Д}$  անիոնիտի օգտագործման դեպքում տեղի է ունենում մեթանոլի պոկում, սակայն այս դեպքում առաջացած  $\alpha$ , $\beta$ -չհաջեցած կետոնին վերը նկարագրված էսթերների միացում տեղի չի ունենում: Հետաքրքիր է նշել, որ  $\beta$ -ալիօքսիկետոնների և նիտրոմեթանի խառնուրդը նիտրոմեթանի ներկալուծյամբ ոչ մեծ քանակությամբ նատրիումի ալցետատի հետ տաքացնելիս ստացվում են  $\gamma$ -նիտրոկետոններ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1794 (1942); Изв. АН СССР, ОХН 1953, 314.
2. С. Г. Мацюк, С. А. Вартамян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 8, 31 (1955).
3. С. Г. Мацюк, Г. А. Мусаханян, С. А. Вартамян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 421 (1958).
4. С. А. Вартамян, Г. С. Гюли-Кехоян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 7, 41, 61 (1954).
5. И. Н. Назаров, Л. И. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 201.
6. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.



А. А. Дургарян

## Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов

### Сообщение II. Синтез некоторых 2-аминотиазолов

Превращения окисей алкенов благодаря их теоретическому и практическому интересу изучены и изучаются довольно подробно. Этого нельзя сказать относительно 1-хлор-1,2-эпоксидов, получение и химические свойства которых изучены очень мало.

При гидролизе 1-хлор-1,2-эпоксигептана и 2-хлор-2,3-эпоксооктана Прилежаевым [1] получены гептанол-2-аль и октанол-3-он-2; в последнем случае образуется также кислота, которая не идентифицирована. Муссероном и его сотрудниками [2] исследованы некоторые свойства 1-хлор-1,2-эпоксидциклянов: 1-хлор-1,2-эпоксидциклогексан с хлористым водородом при 0° в эфирной среде образует 2-хлорциклогексанон и 2,3-циклогексен-1, при гидролизе того же эпоксида получается 2-оксициклогексанон и немного циклогексен-1-он-3, а при восстановлении в уксуснокислой среде в присутствии платиновой черни в качестве катализатора — ацетат транс-2-хлорциклогексанола-1 и немного циклогексилацетата. 1-Хлор-1,2-эпоксидциклопентан с хлористым ацетилом в запаянной трубке образует 2-хлор-3-ацетоксидциклопентен-1. 1-Хлор-1,2-эпоксидциклогексан с алкоголятом натрия образует циклопентанкарбоновую кислоту; от восстановления того же эпоксида образуются 2-хлорциклогексанола (70%) и циклогексанола (30%). Исследована также изомеризация 1-хлор-1,2-эпоксидциклянов под действием эфиратов галогенидов магния.

Нам кажется, что 1-хлор-1,2-эпоксиды могут быть исходными продуктами для синтеза многих труднодоступных соединений. Исследование химических свойств 1-хлор-1,2-эпоксидов представляет также теоретический интерес, в частности, для понимания влияния заместителей на эпоксидную связь и действия заместителей на направление раскрытия эпоксидного цикла.

Исходя из вышеуказанного, нами начато исследование химических свойств 1-хлор-1,2-эпоксидов.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиомочевинной.

1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксидбутан реагирует с тиомочевинной в отсутствие растворителя, а также в толуоле, бензоле и спирте, образуя 2-амино-4-метил-5-бензилтиазол, плавящийся при температуре на 6° выше описанного в литературе [3]. Поэтому этот тиазол был нами получен известным методом; из бензилацетона получен 4-фенил-3-хлорбутанон-2 [4], из него и тиомочевины описанным способом [3] синтезирован 2-амино-4-метил-5-бензилтиазол, который после трехкратной перекристаллизации из бензина имел ту же температуру плавления, что и полученный из эпоксида. Их смесь не дала депрессии температуры плавления.



вода и нагрета до полного его растворения, к раствору добавлен водный раствор 2 г гидроокиси натрия, выделившийся жидкий слой закристаллизовался при охлаждении. Вес кристаллов после фильтрования и высухания 5,1 г, а после перекристаллизации из бензина 4,5 г (81,3%), т. пл. 113°.

Найдено %: S 16,03

$C_{11}H_{12}N_2S$ . Вычислено %: S 15,93.

При пропускании хлористого водорода через эфирный раствор 4-метил-5-бензил-2-аминотиазола образуется его хлоргидрат, который плавится при 220°. Согласно литературным данным, т. пл. 175° [3].

Найдено %: Cl 14,84

$C_{11}H_{13}N_2S \cdot Cl$ . Вычислено %: Cl 14,76.

б) Из 4-фенил-3-хлорбутанона-2 и тиомочевины [3]. Полученный тиазол после трехкратной перекристаллизации из бензина плавился при 112—113° (не при 107°). Проба смешения с образцом, полученным из 1-фенил-3-хлор-2,3-эпоксипутана, не дает депрессии точки плавления.

II. 4-Метил-5-(2,5-диметилбензил)-2-аминотиазол. При проведении взаимодействия 5 г (0,023 моля) 1-(2,5-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана с 2 г (0,026 моля) тиомочевины, растворенными в 15 мл абсолютного спирта, согласно I описанию было получено 3,9 г (70,9%) 4-метил-5-(2,5-диметилбензил)-1-аминотиазола, плавящегося при 148—150°.

Найдено %: S 13,61

$C_{13}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,79.

III. 4-Метил-5-(2,4-диметилбензил)-2-аминотиазол. Взаимодействие 2,9 г (0,0137 моля) 1-(2,4-диметилфенил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана, растворенных в 10 мл абсолютного спирта, и 1,2 г (0,015 моля) тиомочевины осуществлено согласно I описанию, получено 2,0 г (65,7%) 4-метил-5-(2,4-диметилбензил)-2-аминотиазола, плавящегося при 123—124°.

Найдено %: S 13,84

$C_{13}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,79.

IV. 4-Метил-5-(2,4,6-триметилбензил)-2-аминотиазол. Смесь 5 г (0,022 моля) 1-(2,4,6-триметилбензил)-3-хлор-2,3-эпоксипутана, растворенных в 20 мл абсолютного спирта, и 2,3 г (0,03 моля) тиомочевины нагревалась на водяной бане в течение 18 часов, затем в вакууме водоструйного насоса спирт был отогнан, остаток промыт 10 мл бензола, растворен в кипящей воде и подщелочен водным раствором гидроокиси натрия. Получено 2,4 г осадка, который после перекристаллизации из бензина плавился при 167—169°. Выход 1,8 г (32,9%).

Найдено %: S 13,20

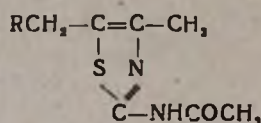
$C_{14}H_{18}N_2S$ . Вычислено %: S 13,01.

V. 4-Метил-5-а-нафтилметил-2-аминотиазол. Смесь 8 г (0,034 моля) 1-а-нафтил-3-хлор-2,3-эпоксидбутана (не перегнанного), 3,8 г (0,05 моля) тиомочевины и 30 мл абсолютного спирта нагревалась с обратным холодильником в течение 18 часов. После перегонки спирта остаток был промыт бензином, растворен в спирте (около 100 мл), затем был добавлен раствор 2 г едкого натра, 2/3 спирта отогнаны под вакуумом водоструйного насоса, к остатку добавлено около 150 мл воды. Получено 7,7 г вещества, которое после перекристаллизации из спирта весило 4,5 г (51,7%) и плавилось при 188—189°.

Найдено %: S 12,81

$C_{18}H_{14}N_2S$ . Вычислено %: S 12,60.

Взаимодействием 2-метил-5-арилметил-2-аминотиазолов и уксусного ангидрида [7] получены соответствующие ацетильные производные. Они приведены в таблице.



| R                                      | Растворитель<br>перекристал-<br>лизации | Т. пл. в °C | Анализ Cl в % |                |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|---------------|----------------|
|                                        |                                         |             | найдено       | вычис-<br>лено |
| $C_6H_5$                               | водный спирт                            | 164         | 13,01         | 13,00          |
| 2,5-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> $C_6H_3$   | водный спирт                            | 151         | 11,72         | 11,68          |
| 2,4-( $CH_3$ ) <sub>2</sub> $C_6H_3$   | спирт                                   | 169—170     | 11,89         | 11,68          |
| 2,4,6-( $CH_3$ ) <sub>3</sub> $C_6H_2$ | "                                       | 238—239     | 11,34         | 11,11          |
| а- $C_{10}H_7$                         | "                                       | 164—165     | 11,03         | 10,81          |

### Выводы

1. Впервые исследовано взаимодействие 1-хлор-1,2-эпоксидов с тиомочевинной и тем самым разработан новый метод получения 2-аминотиазолов.

2. Получено пять 5-арилметил-4-метил-2-аминотиазолов и их ацетилпроизводных.

Ереванский государственный университет  
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 18 X 1960

## Ա. Հ. Դուրգարյան

## 1-ՔԼՈՐ-1,2-ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Հաղարդում II: Մի քանի 2-ամինաթիազոլների սինթեզ

## Ա մ փ ո փ ու մ

1-Քլոր-1,2-էպօքսիդային խումբ պարունակող միացությունների սահմանափակ թվով փոխարկումներ ուսումնասիրել են Պրիլեժայեվը և Մուսսերոնը ու իր աշխատակիցները: Մեզ հետաքրքրեց այդ միացությունների այլ փոխարկումների ուսումնասիրությունը:

Ներկա աշխատանքում շարադրված են 1-քլոր-1,2-էպօքսիդների և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացված արդյունքները: Իբրև 1-քլոր-1,2-էպօքսիդներ օգտագործել ենք 1-արիլ-3-քլոր-2,3-էպօքսիդատաններ, Նրանց և թիոմիդանյութի փոխազդեցությունից ստացել ենք 5-արիլմեթիլ-4-մեթիլ-2-ամինաթիազոլներ, որոնց կառուցվածքն ապացուցել ենք նրանցից մեկը հատմանի կղանակով ստանալու միջոցով:

Ստացել ենք նաև այդ ամինաթիազոլների ացետիլային ածանցյալները: Առաջարկված է 1-քլոր-1,2-էպօքսիդներից ամինաթիազոլների առաջացման սխեման:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. A. Prileschajew, Ber. **59** B, 194 (1926).
2. M. Mousseron, R. Jacquier, Bull. soc. chim. France **1950**, 698; M. Mousseron, F. Winternitz, R. Jacquier, C. r. **233**, 1014 (1946); M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. soc. chim. France **1952**, 1049.
3. M. M. Kopp, Bull. soc. chim. France **1952**, 582.
4. F. N. Ghosh, S. Dutta, Chem. Abstr. **49**, 4580 (1955).
5. F. G. Borgwell, H. M. Andersen, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4959 (1953).
6. А. А. Дургарян, С. А. Туманян, Изв. АН АрмССР, ХИ **13**, 263 (1960).
7. С. Вайбель, Идентификация органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 202.

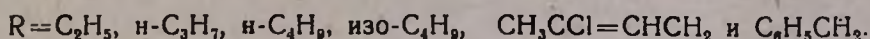
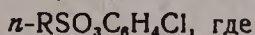


В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян и Г. А. Галоян

## Исследования в области эфиров сульфокислот

### Сообщение VIII. Синтез *n*-хлорфениловых эфиров некоторых алифатических и циклоалифатических сульфокислот

Ранее нами были синтезированы для испытания на акарцидно-инсектицидную активность *n*-хлорфениловые эфиры некоторых алифатических, а также  $\gamma$ -хлоркротил- и бензилсульфокислот [1]:



Поскольку некоторые из этих эфиров, по предварительным данным, оказались обладающими высокой акарцидной активностью, то мы сочли интересным просинтезировать для биологического испытания также некоторые другие члены гомологического ряда *n*-хлорфениловых эфиров алифатических сульфокислот с содержанием большего числа атомов углерода в сульфокислотном радикале: *n*-пентан-, изо-пентан-, *n*-гексан- и *n*-октансульфокислот.

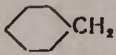
Нам показалось также интересным просинтезировать *n*-хлорфениловые эфиры циклопентан- и циклогексансульфокислот для сравнения их активности с активностью соответствующих эфиров алкансульфокислот с одинаковым содержанием атомов углерода в сульфокислотном радикале и *n*-хлорфениловой эфир циклогексилметансульфокислоты—для сравнения его активности с таковой соответствующего эфира с ароматическим кольцом—бензилсульфокислоты.

Исходным материалом для синтеза нужных нам эфиров служили, как и ранее, фенол и хлорангидриды соответствующих сульфокислот. Фениловые эфиры алкан- и циклогексилметансульфокислот получены нами с выходами от 56,5 до 78%, эфиры циклансульфокислот—36—48%-ными выходами теоретического количества. Некоторые их константы и данные элементарного анализа представлены в таблице 1.

Эти эфиры затем хлорировались с образованием *n*-хлорпроизводных с выходом 61—84% от теории. Некоторые их константы и данные элементарного анализа представлены в таблице 2.

Таким образом, метод получения *n*-хлорфенилового эфира метансульфокислоты [2], ранее примененный нами для получения *n*-хлорфениловых эфиров алкансульфокислот путем хлорирования фениловых эфиров этих кислот при 100°, теперь нами распространен и на фениловые эфиры циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот. На примере последних он оказался простым и удобным:

Таблица 1

| RSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                    |           |             |              |               |                              |                              |                 |           |                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|--------------|---------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
|                                                                                   | Выход в % | Т. пл. в °С | Т. кип. в °С | Давление в мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | MR <sub>D</sub> |           | Анализ на S в % |           |
|                                                                                   |           |             |              |               |                              |                              | найдено         | вычислено | найдено         | вычислено |
| n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                  | 61        | —           | 164—165      | 12            | 1,50100                      | 1,13049                      | 59,472          | 59,097    | 13,82           | 14,36     |
| изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                                                | 58,6      | —           | 165—166      | 10            | 1,50187                      | 1,12967                      | 59,596          | 59,097    | 14,17           | 14,36     |
| n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>                                                  | 78,3      | —           | 168—170      | 4             | 1,49770                      | 1,12290                      | 63,228          | 63,715    | 13,10           | 13,23     |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                  | 56,5      | —           | 194—195      | 9,5           | 1,49490                      | 1,07340                      | 73,448          | 72,951    | 12,52           | 11,86     |
|  | 36,2      | —           | 165—167      | 6             | 1,52680                      | 1,22540                      | 56,681          | 55,797    | 14,65           | 14,15     |
|  | 48        | —           | 197—201      | 10            | 1,53320                      | 1,19010                      | 52,687          | 61,575    | 12,93           | 13,30     |
|  | 60        | 74          | —            | —             | —                            | —                            | —               | —         | 13,01           | 12,50     |

также для получения с хорошими выходами *п*-хлорфениловых эфиров сульфокислот ряда цикланов и циклоалкилалканов.

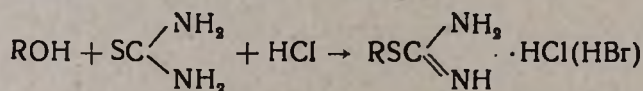
Строение полученных *п*-хлорфениловых эфиров доказано на примере *п*-хлорфенилового эфира этансульфокислоты его омылением и получением при этом *п*-хлорфенола, температуры кипения и плавления которого совпали с приведенными в литературе [3].

Образцы синтезированных *п*-хлорфениловых эфиров переданы для испытания в Институт земледелия МСХ АрмССР. О результатах испытаний будет сообщено отдельно.

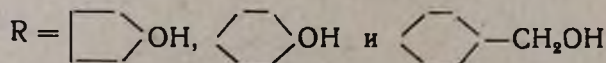
### Экспериментальная часть

Исходные хлорангидриды сульфокислот были получены хлорированием в водной среде [4] соответствующих алкантиоцианатов, хлористоводородных солей циклоалканизотиомочевин и бромистоводородной соли циклогексанизотиомочевин, полученных нами по прописи для циклогексанизотиомочевин [5].

Для образования первых двух из названных солей



где



в отличие от хлористоводородных солей  $\gamma$ -хлоркротил- и бензил-изотиомочевин потребовалось 60-и часовое, а для бромистоводородной

| R                                                                                   | Выход в % | Т. пл. в °С | Т. кип. в °С | Давл. в мм |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|--------------|------------|
| $\text{H-C}_9\text{H}_{11}$                                                         | 70        | —           | 167—170      | 3          |
| изо- $\text{C}_9\text{H}_{11}$                                                      | 72,6      | —           | 173—177      | 7          |
| $\text{H-C}_8\text{H}_{13}$                                                         | 61,3      | —           | 192—195      | 4,5        |
| $\text{H-C}_8\text{H}_{17}$                                                         | 62        | —           | 203—208      | 5          |
|    | 84,2      | 74—75       | 174          | 7—6        |
|    | 63        | —           | 199—201      | 6          |
|  | 55        | 54—55       | 193—194      | 2          |

$\text{RSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$ 

Таб.ица 2

| $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MRD     |                | Анализ в % |                |         |                |
|------------|------------|---------|----------------|------------|----------------|---------|----------------|
|            |            | найдено | вычис-<br>лено | Cl         |                | S       |                |
|            |            |         |                | найдено    | вычис-<br>лено | найдено | вычис-<br>лено |
| 1,5143     | 1,2338     | 64,123  | 63,964         | —          | —              | 12,15   | 12,21          |
| 1,5162     | 1,2290     | 64,574  | 63,964         | 12,84      | 13,07          | 12,28   | 12,21          |
| 1,5102     | 1,2149     | 68,1864 | 68,582         | —          | —              | 11,64   | 11,58          |
| 1,5079     | 1,1668     | 77,869  | 77,818         | —          | —              | 10,63   | 10,52          |
| —          | —          | —       | —              | 14,00      | 13,60          | 13,05   | 12,28          |
| 1,5497     | 1,3273     | 66,028  | 66,382         | 12,62      | 12,83          | 11,35   | 11,05          |
| 1,5370     | 1,2896     | 70,014  | 71             | 12,60      | 12,30          | 11,83   | 11,08          |

соли циклогексилметанизотиомочевины (выход 95%)—3—4-часовое кипячение с обратным холодильником.

Хлористоводородная соль циклопентанизотиомочевины и бромистоводородная соль циклогексилметанизотиомочевины не описаны в литературе. Это белые кристаллические вещества. Температура плавления первой соли 109—110°, второй соли 149—150°.

Не описаны в литературе также циклопентан- и циклогексилметансульфохлориды. Константы циклопентансульфохлорида: т. кип. 97—99°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4850;  $d_4^{20}$  1,3253.  $M_{R_D}$  найдено 36,567, вычислено 36, 50.

Циклогексилметансульфохлорид—бесцветные кристаллы, т. пл. 114—115°.

Циклопентанол был приготовлен нами гидрированием циклопентанона по Мейервейн-Понндорфу в условиях, указанных Слободиным и сотрудниками [6].

Циклогексилметанол получен из циклогексанола через циклогексилхлорид по реакции Гриньяра [7]. Действием  $PBr_3$  из него был получен бромистый циклогексилметан [8].

Фениловые и *n*-хлорфениловые эфиры были получены методом, описанным нами ранее [1].

Омыление *n*-хлорфенилового эфира этансульфокислоты. 4 г эфира нагревались с 2,8 г КОН в 70%-ном водном растворе диоксана на водяной бане в течение 3-х часов. К полученной гомогенной реакционной жидкости было прибавлено 10 мл соляной кислоты. Выделившееся тяжелое масло, просушенное над безводным сульфатом магния, перегналось при 216°. Закристаллизовавшиеся при охлаждении льдом кристаллы плавилась при 40°.

По литературным данным, т. кип. *n*-хлорфенола 216°, т. пл. 41° [9].

## В ы в о д ы

1. Синтезированы фениловые эфиры *n*-пентан-, изо-пентан-, *n*-гексан-, *n*-октан-, циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот с выходом 36—78% теоретического количества.

2. Хлорированием полученных фениловых эфиров алкан- и циклоалкансульфокислот при 100° в присутствии следов йода получены соответствующие *n*-хлорзамещенные эфиры с выходами 61—84% от теории.

Строение полученных *n*-хлорфениловых эфиров доказано на примере эфира этансульфокислоты его омылением и получением *n*-хлорфенола.

3. На примере фениловых эфиров циклопентан-, циклогексан- и циклогексилметансульфокислот установлено, что примененный метод получения *n*-хлорфениловых эфиров алкансульфокислот вполне пригоден также для получения с хорошими выходами *n*-хлорфениловых эфиров циклансульфокислот.

4. Все упомянутые фениловые и п-хлорфениловые эфиры, хлористоводородная соль циклопентан- и бромистоводородная соль циклогексилметанизотиомочевины, а также циклопентан- и циклогексилметансульфохлориды нами описываются впервые.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 29 XI 1960

Վ. Դ. Ազաթյան, Հ. Զ. Լեւոնյան, Գ. Ս. Գալոյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՈՒԼՖՈՅԹՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VIII: Մի քանի ալիֆատիկ և ցիկլոալիֆատիկ սուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում մենք սինթեզել և փորձարկման էինք հանձնել մի քանի ալկանսուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերներ, որոնցից մի քանիսը, ըստ նախնական փորձարկման տվյալների, ցույց են տվել ալարիցիդային բարձր ակտիվություն:

Մենք հետաքրքիր համարեցինք սինթեզել և փորձարկման հանձնել սուլֆոթթույնային ռադիկալում ալիլի մեծ թվով ածխածնային ատոմներ ( $C_3-C_{10}$ ) պարունակող նույն շարքի էսթերների նաև մի քանի ալլ ներկայացուցիչներ, ինչպես և ցիկլոպենտան- և ցիկլոհեքսան սուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերները՝ նրանց ակտիվությունը նույն քանակով ածխածնային ատոմներ պարունակող համապատասխան ալկանսուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերների ակտիվության հետ համեմատելու նպատակով, և ցիկլոհեքսիլմեթանսուլֆոթթույնի պ-քլորֆենիլային էսթերը՝ նրա ակտիվությունը բենզիլսուլֆոթթույնի համապատասխան էսթերի ակտիվության հետ համեմատելու նպատակով:

Ալկան- և ցիկլոհեքսիլմեթանսուլֆոթթույնների ֆենիլային էսթերներն ստացել ենք տեսականի  $56,5-78^{\circ}/_0$ , ցիկլանսուլֆոթթույններինը՝  $36-48^{\circ}/_0$ , իսկ պ-քլորֆենիլային էսթերներինը՝  $61-84^{\circ}/_0$  ելքերով: Բոլոր միացությունների մի քանի ֆիզիկաքիմական հաստատունները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Ներկա աշխատանքով ալկանսուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերներ սինթեզելու համար առաջներում մեր կիրառված մեթանսուլֆոթթույնի պ-քլորֆենիլային էսթերների ստացման մեթոդը մենք տարածել ենք նաև ցիկլոպենտան-, ցիկլոհեքսան- և ցիկլոհեքսիլմեթան սուլֆոթթույնների ֆենիլային էսթերների վրա և նրանց օրինակի վրա ցույց տվել, որ ալլ մեթոդը պարզ և հարմար դուրս էկալ լավ ելքերով նաև ցիկլանների և ցիկլոալիկալկանների սուլֆոթթույնների պ-քլորֆենիլային էսթերներ ստանալու համար:

Ստացված պ-քլորֆենիլային էսթերներների կառուցվածքն ապացուցել ենք էթանսուլֆոթթույնի պ-քլորֆենիլային էսթերի Վերնակի վրա՝ նրա օճառացմամբ և պ-քլորֆենոլի ստացմամբ, որի հալման և եռման ջերմաստիճանները համընկնում են գրականության մեջ նշված տվյալներին:

Ստացված բոլոր միացությունները նկարագրվում են առաջին անգամ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 369 (1958).
2. Л. Г. Вольфсон С. Д. Володкович, Н. Н. Мельников, И.М. Рублева, ЖОХ 26, 2579 (1956).
3. Словарь орг. соедин. 1. ИЛ, Москва, 1959, 518.
4. T. B. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc. 61, 2548 (1939); T. B. Johnson, J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 58, 1348 (1936); J. M. Sprague, T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1837, 2439 (1937); C. Ziegler, J. M. Sprague, J. Org. Chem. 16, 621 (1951); Science 83, 528 (1938).
5. J. M. Sprague, T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1837 (1937).
6. Я. М. Слободин, М. Л. Блинова, Н. И. Девятова, ЖОХ 24, 1639 (1954).
7. Синтезы орг. препаратов 1. ИЛ, Москва, 515, 1949.
8. D. Perlman, D. Davidson, M. T. Bogert, J. Org. Chem. 1, 288 (1936).
9. Dubois, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1888, 283.

М. Т. Дангян, А. А. Ахназарян и С. А. Казарян

## Синтез некоторых новых барбитуратов и тиобарбитуратов

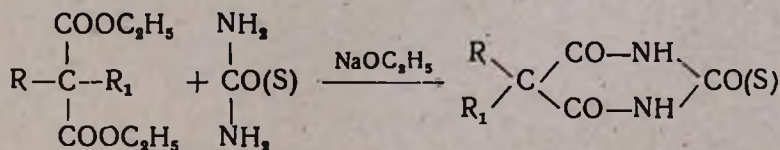
Сообщение I. Получение 5-алкил(арил)-5-( $\delta$ -метоксиметил- $\gamma$ -хлоркротил)-барбитуровых и тиобарбитуровых кислот

Как известно, в последнее время повысился интерес к производным барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в связи с их широким применением в медицине.

В химической литературе описаны многочисленные производные барбитуровой кислоты, обладающие снотворным свойством, в молекуле которых один из радикалов в положении 5 содержит двойную связь и атом галогена у углеродного атома с двойной связью [1]. Нас интересовал синтез таких 5,5-дизамещенных барбитуровых кислот, в молекуле которых один из заместителей помимо двойной связи в  $\beta$ , $\gamma$ -положении и галогена в  $\gamma$ -положении содержал бы также алкоксильную группу в  $\delta$ -положении.

Известно, что при перемещении атома хлора из  $\beta$ - в  $\gamma$ -положение в хлоркротильном радикале 5,5-дизамещенных кислот резко изменяются физиологические свойства последних—от снотворных до сильнотоксичных[2]. Поэтому интересно было проверить влияние алкоксильной группы в  $\delta$ -положении в  $\gamma$ -хлоркротильном радикале на усиление снотворных свойств.

Синтез 5,5-дизамещенных производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот производился по следующей схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{n-C}_3\text{H}_7$ ;  $\text{n-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2$   
 $\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$

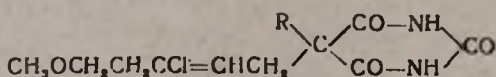
### Экспериментальная часть

**5-Этил-5-( $\delta$ -метоксиметил- $\gamma$ -хлоркротил)-барбитуровая кислота.** Исходные эфиры получены нами ранее известным способом [3]. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником с хлор-

кальцевой трубкой, был приготовлен этилат натрия из 15 мл абсолютного спирта и 0,69 г (0,03 г-ат.) металлического натрия. К горячему раствору алкоголята натрия было добавлено 1,8 г (0,03 моля) сухой мочевины и 10 г (0,03 моля) диэтилового эфира этил-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-малоновой кислоты, растворенных в 15 мл абсолютного спирта. Смесь была нагрета в течении 12 часов при 110—120°. После отгонки спирта полученная густая масса была растворена в воде и подкислена соляной кислотой до кислой реакции (на конго). Выпавшие белые игольчатые кристаллы после перекристаллизации из водноспиртовой смеси плавилась при 118,5—119°. Выход 5-этил-5-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-барбитуровой кислоты составляет 4,6 г (51,1% от теории). Аналогично были получены 5-н-пропил-, 5-н-бутил-, 5-фенил- и 5,5-ди-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-барбитуровые кислоты.

Константы этих соединений приведены в таблице 1.

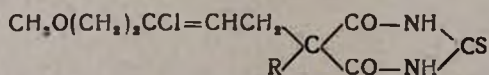
Таблица 1



| R                               | Исходн. эфир в г | Продукт реакции в г | Выход в % | Т. пл. в °C | Анализ N в % |           |
|---------------------------------|------------------|---------------------|-----------|-------------|--------------|-----------|
|                                 |                  |                     |           |             | найденно     | вычислено |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 10,0             | 4,6                 | 51,1      | 118,5—119   | 10,15        | 9,70      |
| н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 8,5              | 5,0                 | 64,9      | 129,5—130   | 9,48         | 9,26      |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 8,0              | 4,6                 | 63,8      | 128,5—129   | 9,11         | 8,84      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 10,0             | 4,8                 | 52,7      | 175 — 175,5 | 8,57         | 8,30      |
| R=R <sub>1</sub>                | 8,0              | 3,2                 | 44,6      | 134,5—135,5 | 6,99         | 7,14      |

Заменой мочевины на тиомочевину аналогично были получены 5-этил-, 5-н-бутил-, 5-фенил-, 5-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-тиобарбитуровые кислоты, константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2



| R                               | Исходн. эфир в г | Продукт реакции в г | Выход в % | Т. пл. в °C | Анализ S в % |           |
|---------------------------------|------------------|---------------------|-----------|-------------|--------------|-----------|
|                                 |                  |                     |           |             | найденно     | вычислено |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 10,5             | 5,2                 | 54,7      | 125—125,5   | 10,50        | 10,05     |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 8,0              | 4,4                 | 57,9      | 102—103     | 9,78         | 9,62      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 10,0             | 6,0                 | 62,7      | 115—115,5   | 9,15         | 9,08      |

## В ы в о д ы

Диэтиловые эфиры алкил(арил)-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-малоновых кислот в присутствии алкоголята натрия конденсируются с мочевиной, образуя соответственно 5-алкил(арил)-5-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-барбитуровые и 5-алкил(арил)-5-(δ-метоксиметил-γ-хлоркротил)-тиобарбитуровые кислоты, которые в литературе описываются впервые.

Ереванский государственный университет  
Кафедра органической химии

Поступило 18 I 1961

ՍՐ. Յ. Դանդյան, Ա. Հ. Հախնազարյան եվ Ս. Ա. Ղազարյան

## ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՐ ԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԹԻՈԲԱՐԲԻՏՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶ

Հաղորդում I: 5-Ալկիլ(արիլ)-5-δ-մեթօքսիմեթիլ-γ-քլօրկրօտիլ)-բարբիտօւրային և քիօբարբիտօւրային քրօւնների ստացումը

## Ա մ փ ո փ ու մ

Ինչպես հայտնի է, վերջին ժամանակներս մեծ հետաքրքրություն է առաջացել բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների ածանցյալների նկատմամբ, քանի որ նրանց մեծ մասը լայն կիրառություն ունի ինչպես բժշկության մեջ, այնպես էլ տեխնիկայի տարբեր բնագավառներում:

Գրականության մեջ հայտնի են բարբիտուրաթթուների բազմաթիվ ածանցյալներ, որոնք ունեն քնարեր հատկություն և որոնց մոլեկուլի մեջ 5-րդ տեղի ուղեկալներից մեկը միացած է կրկնակի կապով և կրում է հալոգենի ատոմ:

Մեզ հետաքրքրեցին ալկիլսի 5,5-երկտեղակալված բարբիտուրաթթուները, որոնց մոլեկուլի մեջ տեղակալիչներից մեկը, բացի β, γ-դիրքի կրկնակի կապից և γ-դիրքի հալոգենի ատոմից, δ-դիրքում ունենար նաև ալկօքսի խումբ:

Նշված բարբիտուրաթթուների և թիոբարբիտուրաթթուների սինթեզն իրականացրել ենք նատրիումի էթիլատի սպիրտային լուծույթի միջավայրում երկտեղակալված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերները միզանյութի և թիոմիզանյութի հետ կոնդենսելով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США 1.584, 156, С. (1926), 11, 829.
2. Г. Т. Татевосян, М. Т. Тутерян, ЖПХ 20, 287 (1947).
3. М. Т. Дангян, А. А. Ахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 121 (1959).

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и Г. А. Хоренян

## Исследования в области производных фурана

Сообщение XXV. Некоторые аминокэфиры тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты

В ранних исследованиях в области производных фурана одним из нас [1] было сделано предположение, что болеутоляющие свойства алкалоидов группы морфина связаны с наличием в них гидрофурановой кольцевой системы. На этом основании был осуществлен синтез аминокэфиров пирролизиновой кислоты, на примере которых была показана способность соединений прерывать передачу в нервных волокнах или снимать болевой синдром. Однако использование пирролизиновой кислоты в качестве модели лишь частично выясняло вопрос, поскольку наличие двух двойных связей в фурановом кольце не могло не отразиться, с точки зрения специфичности влияния, на ожидаемые биологические свойства.

Нетождественность фуранового цикла в пирролизиновой кислоте с гидрофурановой кольцевой системой, имеющейся в строении морфина и его аналогов, породила интерес проверить также возможность аналогичных свойств в ряду аминокэфиров тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты.

По литературным данным, гидрирование фуранкарбоновой кислоты было осуществлено каталитически над платиновым [2] и никелевым катализатором Ренея [3]. Тетрагидрофуран-2-карбоновая кислота была получена также путем окисления тетрагидрофурфурилового спирта хромовым ангидридом [4] и хромовой смесью [5]; в последнем случае вследствие разрыва ксльца авторами выделено некоторое количество янтарной кислоты. Мы получали ее гидрированием метилового эфира фуранкарбоновой кислоты в среде абсолютного спирта в присутствии катализатора никель на окиси хрома. Ввиду хорошей растворимости гидрированной кислоты в воде последняя после омыления эфира выделялась из воднокислого слоя путем непрерывной экстракции эфиром в течение 25–28 часов, что позволило повысить выход до 81,4% теорин.

Действием хлористого тионила из кислоты был получен хлорангидрид, который был введен в реакцию с аминокспиртами различного строения. Исползованные аминокспирты были получены описанными в литературе, в том числе и нами, способами.

В результате синтезировано 17 аминокэфиров, их растворимые в воде соли, хлоргидраты, йодметилаты, йодэтилаты, которые в боль-

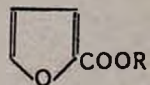


Таблица 1

| R                                 | Выход в % | Т. кип.<br>в °C | Давление в мм | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MRD       |         | А н а л и з в % |         |           |         |           |         |
|-----------------------------------|-----------|-----------------|---------------|------------|------------|-----------|---------|-----------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                                   |           |                 |               |            |            | вычислено | найдено | С               |         | Н         |         | N         |         |
|                                   |           |                 |               |            |            |           |         | вычислено       | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
| $(CH_3)_2NCH_2CH_2$               | 53,1      | 121—123         | 10            | 1,0407     | 1,4173     | 48,79     | 49,09   | 57,73           | 57,82   | 9,15      | 9,26    | 7,42      | 7,38    |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2$             | 60,9      | 134—136         | 10            | 1,0082     | 1,4456     | 58,03     | 56,89   | 61,36           | 61,07   | 9,83      | 9,43    | 6,50      | 6,67    |
| $(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)H$           | 67,1      | 118—120         | 10            | 1,0195     | 1,4450     | 53,31     | 52,52   | 59,69           | 60,03   | 9,53      | 9,60    | 6,95      | 6,87    |
| $(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)H$         | 80,8      | 126—128         | 5,5           | 0,9862     | 1,4456     | 62,65     | 61,94   | 62,85           | 63,19   | 10,10     | 10,19   | 6,10      | 6,14    |
| $(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)CH_2$        | 67,1      | 128—131         | 10            | 1,0333     | 1,4490     | 53,81     | 52,22   | 58,69           | 59,54   | 9,53      | 9,16    | 6,95      | 6,70    |
| $(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CH_2$         | 76,4      | 134—136         | 5             | 1,0028     | 1,4500     | 62,65     | 61,43   | 62,85           | 62,84   | 10,10     | 10,18   | 6,10      | 6,27    |
| $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2CH_2$         | 85,2      | 122—124         | 5             | 1,0213     | 1,4480     | 53,41     | 52,75   | 59,65           | 59,45   | 9,51      | 9,57    | 6,96      | 7,19    |
| $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2CH_2$         | 86,4      | 140—142         | 5             | 1,0002     | 1,4500     | 62,65     | 61,59   | 62,85           | 62,59   | 10,11     | 10,41   | 6,10      | 5,91    |
| $(CH_3)_2N(CH_2)_2C(CH_3)H$       | 68,7      | 126—128         | 5             | 0,9912     | 1,4476     | 58,03     | 58,01   | 61,83           | 61,80   | 9,83      | 9,97    | 6,50      | 6,56    |
| $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2C(CH_3)H$     | 64,3      | 138—141         | 7             | 0,9817     | 1,4490     | 67,27     | 66,50   | 64,16           | 64,33   | 10,35     | 10,43   | 5,75      | 5,76    |
| $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)C(CH_3)H$   | 75,1      | 137—139         | 10            | 0,9910     | 1,4464     | 62,65     | 61,75   | 61,87           | 63,14   | 10,11     | 10,05   | 6,11      | 6,03    |
| $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)C(CH_3)H$ | 78,5      | 141—143         | 5             | 0,9790     | 1,4490     | 71,88     | 70,49   | 65,33           | 65,28   | 10,57     | 10,65   | 5,44      | 5,30    |
| $(CH_3)_2N-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-$   | 77,6      | 131—132         | 5             | 0,9939     | 1,4475     | 62,65     | 61,68   | 62,85           | 62,71   | 10,10     | 9,81    | 6,10      | 6,33    |
| $(C_2H_5)_2N-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-$ | 78,9      | 151—153         | 6             | 0,9833     | 1,4506     | 71,88     | 70,41   | 65,27           | 65,31   | 10,57     | 10,42   | 5,44      | 5,70    |
| $[(CH_3)_2N-CH_2]_2CH$            | 76,2      | 134—136         | 5             | 1,0060     | 1,4520     | 66,59     | 65,50   | 58,99           | 59,13   | 9,90      | 9,72    | 11,46     | 11,38   |
| $[(C_2H_5)_2N-CH_2]_2CH$          | 73,0      | 165—167         | 5             | 0,9726     | 1,4545     | 84,64     | 83,70   | 63,97           | 64,06   | 10,74     | 10,48   | 9,33      | 9,43    |
| $N-CH(CH_3)_2CH_2$                | 75,3      | 160—162         | 5             | 1,0483     | 1,4740     | 65,07     | 64,67   | 64,70           | 65,00   | 9,60      | 9,50    | 5,80      | 6,00    |

шинстве своем гигроскопичны и не выделяются в кристаллическом виде.

Строение и некоторые физико-химические свойства синтезированных аминоэфиров приводятся в таблице 1\*.

### Экспериментальная часть

*Тетрагидрофуран-2-карбоновая кислота. Метилловый эфир тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты.* В качающийся автоклав емкостью 150 мл помещают 0,4 моля свежеперегнанного метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты, 30 мл абсолютного спирта и 3,75 г катализатора никель на окиси хрома. Автоклав дважды продувают водородом, затем доводят давление водорода до 100 атм. и при непрерывном покачивании нагревают до 150—155°. Поглощение водорода начинается при 120°, но протекает медленно, поэтому температуру следует поддерживать в указанных пределах. С повышением температуры давление повышается до 130—140 атм., однако по мере гидрирования оно падает, поэтому периодически в автоклав подают водород для поддержания давления не ниже 140 атм.

По окончании поглощения (5—6 часов) гидрогенизат сливают в стакан, ополаскивают автоклав абсолютным эфиром, отфильтровывают от катализатора, отгоняют растворитель и остаток перегоняют при 177—183°/680 мм. Выход 42,9 г или 82,5% теории.

*Гидролиз.* 0,2 моля метилового эфира тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты омыляют 45 мл 20%-ного раствора едкого натра. Ввиду экзотермичности реакции прибавление щелочи производят медленно и при перемешивании. Нагревание ведут в течение 4—5 часов, после чего, погрузив колбу в ледяную воду, подкисляют реакционную смесь концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Воднокислый раствор подвергают экстракции эфиром в экстракторе непрерывного действия в течение 28—30 часов. Эфирный слой присоединяют к основному эфирному раствору, высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме при 128—130°/10 мм. Выход 18,9 г или 81,4% теории.

*Аминоэфиры.* К 0,7 моля хлорангидрида тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты в 100 мл абсолютного бензола при помешивании приливают раствор 0,09 моля соответствующего аминок спирта в 100 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4—5 часов, по охлаждении обрабатывают насыщенным раствором карбоната натрия, отделяют бензольный слой и высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме.

---

\* Элементарный анализ произведен сотрудниками аналитического отдела Д. Суджян и Л. Аракелян.

## В ы в о д

Синтезировано 17 не описанных в литературе аминокэфиров тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 12 I 1961

Ս. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, Գ. Ա. ԽՈՐԵՆՅԱՆ

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXV: Տետրահիդրոֆուրան-2-կարբոնաթթվի  
մի բանի ամինոէսթերներ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. և մ.

Նախկին հետազոտություններում մեզնից մեկի կողմից արված էր հնթադրություն, թե մորֆինի իմրի ալկալոիդների՝ ցավեր հանգստացնող հատկությունները կապված են նրանց կառուցվածքներում եղած հիդրոֆուրանի օղակի ներկայության հետ: Սինթեզված էին լորձաթթվի մի խումբ էսթերներ, որոնց օրինակի վրա ցույց էր տրված այս միացությունների ընդունակությունը՝ ընդհատել ներվային թելերի մեջ հաղորդումը և հանել ցավի զգացմունքը:

Սակայն լորձաթթվի օգտագործումը լրիվ չափով չէր կարող պարզաբանել հարցը, քանի որ նրա մեջ եղած կրկնակի կապերը չէին կարող չանդրադառնալ նրա ածանցյալների բիոլոգիական հատկությունների վրա:

Ֆուրանի և մորֆինի մեջ եղած հիդրոֆուրանի օղակների տարբերությունը առիթ հանդիսացավ ստուգելու նաև տետրահիդրոֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների հատկությունները:

Հետազոտության համար ելանյութ հանդիսացող տետրահիդրոֆուրան-2-կարբոնաթթուն ստացել ենք 81,4% ելքով: Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի մեթիլէսթերի կատալիտիկ հիդրման միջոցով նիկելը քրոմի օքսիդի վրա կատալիզատորի ներկայությամբ:

Սինթեզել ենք գրականության մեջ չնկարագրված 17 ամինաէսթերներ և չրում լուծելի նրանց աղերը՝ քլորհիդրատները, լողմանիլատները և լողէթիլատները, որոնք մեծ մասամբ հիդրոսկոպիկ են և բուրեղական վիճակում չեն անջատված:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

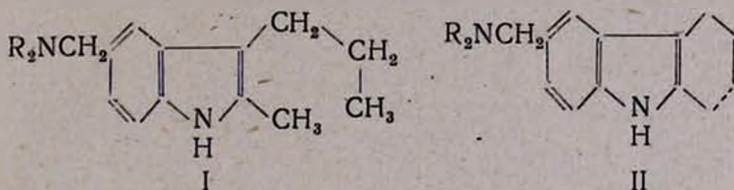
1. А. Л. Миджоян, ЖОХ 16, 752 (1946).
2. W. E. Kaufmann, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 45, 3029 (1923).
3. R. Paul, G. Hilly, C. r. 208, 359 (1939); F. Codignola, M. Piacenza, Итал. пат. 439, 947, 4/X, 1948 [C. A. 44, 5915f (1950)].
4. A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, Ber. 78, B, 676 (1943).
5. Masaharn, Kamsino, Hiroshi Ando, Яп. пат. 681 (50), 15/III [C. A. 47, 2214e (1953)].

А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян и Г. Т. Татевосян

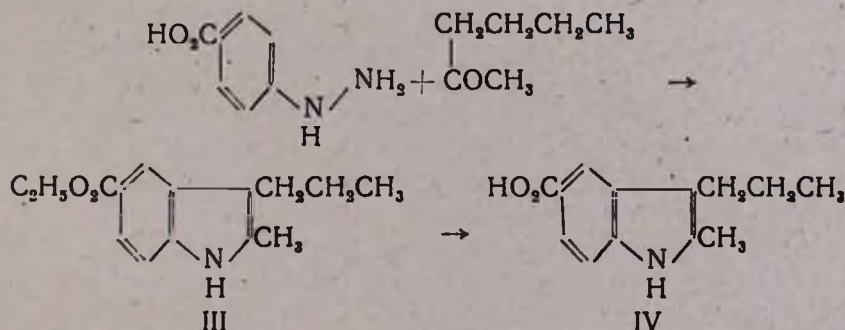
## Исследования в области производных индола

### Сообщение VI. 2-Метил-3-пропил-5-аминометилиндолы

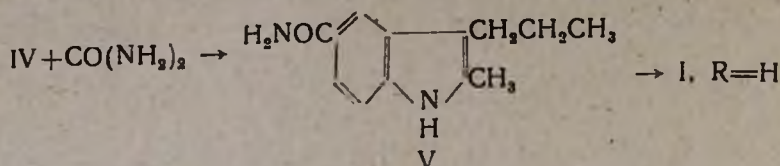
В предыдущем сообщении [1] были описаны 2,3-диметил-5-аминометилиндолы, синтезированные с целью изучения их биологических, в частности антисеротонинных, свойств. В продолжение этих исследований в настоящей статье описываются соединения того же гомологического ряда — 2-метил-3-пропил-5-аминометилиндолы (I). Эти соединения представляют особый интерес в связи с тем, что они являются аналогами синтезированных и изученных Шоу и Вулеем [2] активных и длительно действующих антиметаболитов серотонина — 6-аминометилтетрагидрокарбазолов (II), в которых карбоциклическое кольцо С разорвано по связи между углеродными атомами 1 и 2:



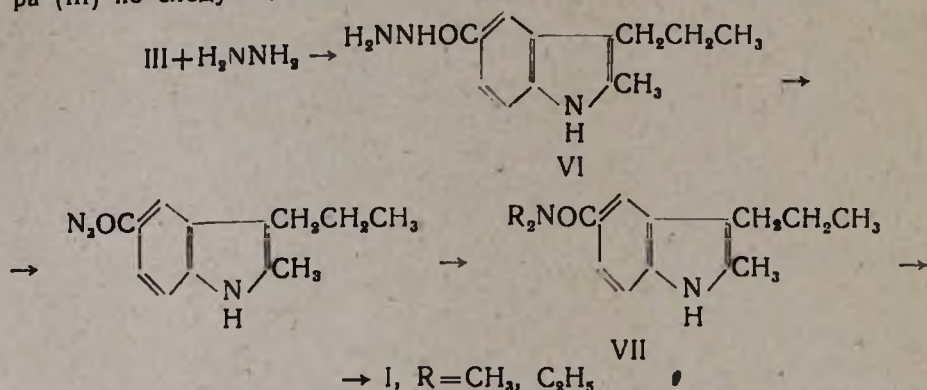
Исходным веществом в синтезе аминов (I) служила 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновая кислота (IV), полученная конденсацией *л*-карбоксифенилгидразина с метилбутилкетонем в спиртовом растворе, серной кислоты с последующим омылением образующегося эфира (III):



Незамещенный амид (V) получен сплавлением кислоты с мочевиной; выход амида составлял 30,4%. Восстановлением алюмогидридом лития амид (V) переведен в первичный амин (I, R=H):



Диалкилами́ды (VII) той же кислоты были синтезированы из эфи́ра (III) по следующей схеме:



Гидразид (VI) получен с выходом 95,2% кипячением спиртового раствора эфи́ра (III) с гидратом гидразина. Действием азотистой кислоты гидразид переведен в соответствующий азид, взаимодействием которого с диметил- и диэтиламинами получены амиды (VII) с выходами в 77,6 и 80,9%. Конечные продукты синтеза—амины (I, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) получены восстановлением амидов (VII) алюмогидридом лития; они охарактеризованы в виде пикратов и йодметилатов; хлоргидраты аминов (I, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) оказались сильно гигроскопичными, плохо кристаллизующимися веществами.

Элементарные анализы описанных соединений выполнены в аналитической лаборатории нашего Института Тонакян и Суджян.

Результаты изучения биологических свойств аминов (I) будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

Солянокислый *п*-карбоксифенилгидразин получен по прописи, приведенной в предыдущем сообщении [1].

*Этиловый эфир 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновой кислоты (III)*. Смесь 94,3 г (0,5 моля) хлоргидрата *п*-карбоксифенилгидразина, 66,6 г (0,67 моля) метилбутилкетона, 525 мл безводного спирта и 42 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. Темно-окрашенный раствор с осадком образовавшейся аммониевой соли после охлаждения слит в 1,5 л ледяной воды. Выделившееся маслообразное вещество трижды экстрагировано эфиром, эфирный раствор промыт 5%-ным раствором соды, затем водой до нейтральной реакции и высушен над серноокислым

натрием. После удаления эфира остаток закристаллизовался. Вещество было растерто с 200 мл петролейного эфира, отфильтровано и промыто на фильтре тем же растворителем. Получено 72 г (58,8% теоретического количества) высушенного на воздухе кристаллического вещества кремового цвета. После перекристаллизации из спирта бесцветные кристаллы эфира (III) имели т. пл. 110—112°.

Найдено %: C 73,76; H 7,57; N 5,92  
 $C_{15}H_{19}O_2N$ . Вычислено %: C 73,47; H 7,75; N 5,71.

*2-Метил-3-пропилиндол-5-карбоновая кислота (IV)*. Смесь 12 г ( $\approx 0,05$  моля) эфира (III) и 50 мл 10%-ного раствора едкого кали в метиловом спирте кипятилась с обратным холодильником в течение 4 часов, после чего прибавлено 75 мл воды, и метиловый спирт полностью отогнан. Щелочной раствор после охлаждения промыт эфиром и прокипячен с животным углем. Охлажденный раствор отфильтрован, и фильтрат подкислен уксусной кислотой. Выделившиеся кристаллы отфильтрованы, промыты водой и высушены на воздухе. После перекристаллизации из 50%-ного метилового спирта получено 9,4 г (88,5% теоретического количества) бесцветных кристаллов с т. пл. 197°.

Найдено %: C 71,55; H 7,20; N 6,65  
 $C_{13}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: C 71,88; H 6,91; N 6,45.

*Амид 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновой кислоты (V)*. Смесь 21,7 г (0,1 моля) кислоты (IV) и 21 г (0,35 моля) мочевины нагревалась с воздушным холодильником на масляной бане сначала при 140° (полтора часа), а затем при 190—230° (полтора часа); жидкий сплав время от времени помешивался. После охлаждения продукт реакции растерт в ступке последовательно с разбавленной соляной кислотой, водой и 10%-ной щелочью, отфильтрован и промыт водой. При подкислении щелочного фильтрата выделилось незначительное количество непрореагировавшей кислоты (IV).

Из высушенного остатка амид извлечен путем многократного кипячения с бензолом, который отфильтровывался в горячем состоянии. Оставшийся после удаления бензола сырой продукт очищен перекристаллизацией из 50%-ного спирта (кипячение с углем). Получено 6,5 г (30,4% теоретического количества) бесцветных игл с т. пл. 141—143°, нерастворимых в эфире и петролейном эфире, трудно растворимых в бензоле и хорошо растворяющихся в спирте и ацетоне.

Найдено %: C 72,48; H 7,30; N 12,86  
 $C_{13}H_{16}ON_2$ . Вычислено %: C 72,22; H 7,42; N 12,96.

*2-Метил-3-пропил-5-аминометилиндол (I, R=H)*. К раствору 5 г (0,13 моля) алюмогидрида лития в 300 мл эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлено 6 г (0,027 моля) растертого в порошок амида (V), после чего смесь кипятилась 18 часов.

Охлажденная и перемешиваемая смесь разложена постепенным прибавлением 70 мл воды. Содержимое колбы отфильтровано, фильтр несколько раз промыт эфиром, эфирный фильтрат обработан 2н. соляной кислотой и промыт небольшим количеством воды, присоединенной к кислому раствору. Солянокислый раствор подщелочен едким натром, и выделившийся амин растворен в эфире. Эфирный раствор высушен едким кали и сконцентрирован до малого объема. Выделившийся кристаллический амин отфильтрован и промыт небольшим количеством эфира. Получено 4,5 г (80,4% теоретического количества) бесцветных кристаллов с т. пл. 86—88°.

Найдено %: С 77,25; Н 8,91; N 13,61

$C_{13}H_{18}N_2$ . Вычислено %: С 77,22; Н 8,91; N 13,86.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфирного раствора,—бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 216—218°.

Найдено %: Cl 14,62

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 14,94.

*Пикрат* красного цвета (из спирта), разлагается при 180°.

Найдено %: N 16,36

$C_{13}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 16,24.

*Гидразид 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновой кислоты (VI)*. Раствор 12,25 г (0,05 моля) эфира (III) и 70 г 85 %-ного гидрата гидразина в 90 мл безводного спирта кипятится с обратным холодильником в течение 25 часов. После охлаждения образовавшийся осадок гидразида отфильтрован. Фильтрат оставлен выпариваться, и после удаления половины объема растворителя остаток влит в 300 мл холодной воды; при этом выделилась вторая порция гидразида. Обе порции растворены в спирте, из отфильтрованного раствора гидразид осажден водой, отфильтрован и высушен на воздухе. Получено 11 г (95,2 % теоретического количества) бесцветных листочков с т. пл. 203—204°. Вещество хорошо растворимо в спирте и ацетоне, мало растворимо в эфире и нерастворимо в холодной воде.

Найдено %: С 67,39; Н 7,47; N 18,36

$C_{13}H_{17}ON_3$ . Вычислено %: С 67,53; Н 7,36; N 18,18.

*Хлоргидрат*, осажденный из эфирного раствора,—бесцветные кристаллы с т. пл. 250—253° (с разложением).

Найдено %: Cl 13,61

$C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HCl$ . Вычислено %: Cl 13,27.

*Диметиламид 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновой кислоты (VII,  $R=CH_3$ )*. К перемешиваемому и охлаждаемому до 0° раствору 11,6 г (0,05 моля) гидразида (VI) и 58 мл концентрированной соляной кислоты в 1,5 л воды постепенно прибавлен раствор 4 г азоти-

стокислового натрия в 50 мл воды. Суспензия образовавшегося азида перемешивалась при той же температуре 1,5 часа, после чего экстрагирована эфиром, эфирный слой отделен от водного, промыт водой, разбавленным раствором поташа, снова водой и в течение получаса высушен над безводным сернистым натрием. Через отфильтрованный раствор в течение 6 часов пропусклся ток сухого диметиламина, после чего смесь оставлена на ночь. После удаления эфира оставшееся кристаллическое вещество промыто раствором двууглекислого натрия, затем водой и высушено на воздухе. После перекристаллизации из бензола (кипячение с углем) получено 8,9 г (68,9 % теоретического количества) амида (VII,  $R=CH_3$ ) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 147—148°.

Найдено %: С 73,65; Н 8,46; N 10,98

$C_{15}H_{20}ON_2$ . Вычислено %: С 73,77; Н 8,19; N 11,47.

*Диэтиламид 2-метил-3-пропилиндол-5-карбоновой кислоты (VII,  $R=C_2H_5$ ).* К высушенному и отфильтрованному раствору азида, приготовленному, как описано выше, из того же количества гидразиды (VI), прибавлено 25 мл диэтиламина, и смесь оставлена на ночь. На следующий день большая часть эфира удалена в вакууме водоструйного насоса, к оставшейся густой смеси прибавлено еще 10 мл диэтиламина, и смесь прокипчена с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем остаток эфира и избыток диэтиламина удалены при уменьшенном давлении (водоструйный насос), темно-окрашенный твердый остаток промыт раствором соды и водой и высушен на воздухе. После перекристаллизации из спирта (кипячение с углем) получено 7,1 г (52,2% теоретического количества) бесцветного амида (VII,  $R=C_2H_5$ ) с т. пл. 121—122°.

Найдено %: С 75,28; Н 8,49; N 10,01

$C_{17}H_{24}ON_2$ . Вычислено %: С 75,00; Н 8,82; N 10,29.

*2-Метил-3-пропил-5-диметиламинометилиндол (I,  $R=CH_3$ ).* К раствору 2 г ( $\approx 0,05$  моля) алюмогидрида лития в 200 мл эфира при перемешивании небольшими порциями прибавлено 7 г (0,03 моля) хорошо измельченного амида (VII,  $R=CH_3$ ). Перемешиваемая смесь кипятилась 18—20 часов, после чего охлаждена, разложена прибавлением 40 мл воды и оставлена на ночь. Содержимое колбы отфильтровано, и осадок на фильтре несколько раз промыт эфиром, присоединенным к фильтрату. Продукт восстановления извлечен из фильтрата разбавленной соляной кислотой, кислый раствор подщелочен едким натром, и выделившийся амин растворен в эфире. Раствор высушен едким кали, эфир отогнан, и оставшееся вязкое масло перегнано в вакууме. Получено 5,4 г (77,6% теоретического количества) светложелтого цвета вязкого вещества с т. кип. 197—198° при 4 мм. При длительном стоянии вещество закристаллизовалось; т. пл. 93—94°.

Найдено %: С 78,18; Н 9,46; N 11,91  
 $C_{15}H_{22}N_2$ . Вычислено %: С 78,26; Н 9,56; N 12,17.

*Пикрат* красного цвета (из спирта), т. пл. 115—117°.

Найдено %: N 15,75  
 $C_{15}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 15,25.

*Йодметилат* (из эфира) светло-кремового цвета, т. пл. 176—178° (с разложением).

Найдено %: J 34,13  
 $C_{15}H_{22}N_2 \cdot CH_3J$ . Вычислено %: J 34,37.

*2-Метил-3-пропил-5-диэтиламинометилиндол* (I, R =  $C_2H_5$ ). 7,6 г (0,027 моля) амида (VII, R =  $C_2H_5$ ) восстановлены, как описано выше, раствором 2 г алюмогидрида лития в 200 мл эфира. Получено 5,8 г (80,9% теоретического количества) вязкого светло-лимонного цвета нетекущего масла с т. кип. 208—210° при 6 мм. При стоянии вещество темнеет.

Найдено %: С 78,87; Н 10,19; N 10,64  
 $C_{17}H_{26}N_2$ . Вычислено %: С 79,07; Н 10,08; N 10,84.

*Пикрат* желтого цвета (из спирта), т. пл. 140—142°.

Найдено %: N 13,98  
 $C_{17}H_{26}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Вычислено %: N 14,37.

*Йодметилат* (из эфира) светло-малинового цвета, т. пл. 125—127° (с разложением).

Найдено %: J 32,00  
 $C_{17}H_{26}N_2 \cdot CH_3J$ . Вычислено %: J 31,75.

## В ы в о д ы

С целью получения новых соединений, обладающих свойствами антиметаболитов серотонина, синтезированы три амина индольного ряда общей формулы (I).

В качестве промежуточных веществ получены 2-метил-3-пропил-индол-5-карбоновая кислота, ее этиловый эфир, гидразид и амиды.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 X 1960

Ա. Գ. Թեբգլյան, ժ. Գ. Հակոբյան և Գ. Յ. Թադևոսյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում VI: 2-Մերիլ-3-պրոպիլ-5-ամինամերիլինդոլներ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդման մեջ նկարագրված են 2,3-դիմեթիլ-5-ամինամերիլինդոլներ, որոնք սինթեզվել են սերոտոնինի նոր անտիմեթարոլիտներ ստանալու նպատակով: Այս հոդվածում նկարագրվում է նույն հոմոլոգիական շարքի ամինների՝ 2-մեթիլ-3-պրոպիլ-5-ամինամերիլինդոլների (I) սինթեզը: Այդ ամինները հետաքրքիր են այն տեսակետից, որ հանդիսանում են Շոուի և Ղուլևլի նկարագրած ակտիվ և տեականորեն ազդող անտիմեթարոլիտների՝ 6 ամինամերիլկարազոլների անալոգներ:

Նշված ամինների ստացման համար ելանյութ է հանդիսացել 2-մեթիլ-3-պրոպիլինդոլ-5-կարբոնաթթուն, որը ստացվել է մեթիլբուտիլկետոնի հետ պ-կարբոքսիֆենիլհիդրազինի կոնդենսումով: Առաջնային ամինը (I, R = H) ստացվել է միզանյութի հետ այդ թթվի հալեցումով և գոյացած ամիդի վերականգնումով:

Երրորդային ամինները (I, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) սինթեզվել է նույն թթվի հիդրազիդից, այն փոխարկելով ազիդի և ապա համապատասխան ամիդների:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Төрзян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 193 (1960).
2. F. Shaw, D. W. Wooley, J. Am. Chem. Soc. 79, 3561 (1957).

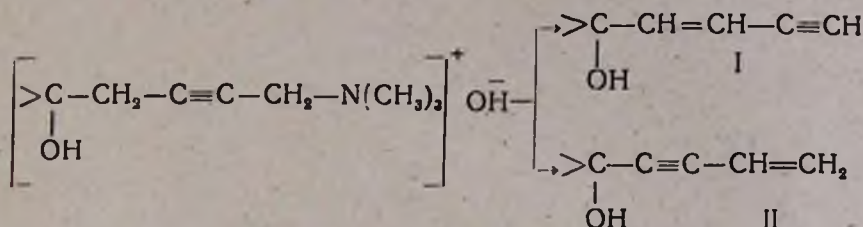


ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

Новая возможность синтеза винилацетиленовых спиртов

В последнее время в нашей лаборатории разработан новый доступный метод синтеза 1,5-аминоацетиленовых спиртов [1]. Расщепление четвертичных аммониевых оснований этих аминоспиртов могло бы привести к двум (I, II) винилацетиленовым спиртам изомерного строения:



С целью синтеза спирта (I) мы изучили эту реакцию расщепления на трех примерах. Во всех случаях получены одинаковые результаты — соответствующие винилацетиленовые спирты, т. е. расщепление происходит исключительно в одном направлении с образованием чистого винилэтинилкарбинола (II).

Исходные четвертичные аммониевые основания получены известным способом. Основания нагревались в спиртовом растворе в течение двух часов в небольшом вакууме, после отгонки спирта остатки экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и переносились в вакууме.

Полученные спирты не дали специфической реакции ацетиленового водорода с щелочными растворами солей серебра и одновалентной меди.

При расщеплении четвертичного основания 1-диметиламино-5-метил-2-гексин-5-ола получен диметилвинилэтинилкарбинол (спектр в); т. кип. 52° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,4770; при расщеплении четвертичного основания 1-диметиламино-2-октин-5-ола — пропилвинилэтинилкарбинол, т. кип. 73° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4840, а при расщеплении основания — (1'-диметиламино-2'-бутинил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола — 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидро-4-пиранол (спектр в'), т. кип. 119—120° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,5050. Константы полученных винилэтинилкарбинолов совпадают с литературными данными [2].

Спектры поглощения (ИК) известных образцов (крив. а, а') полностью совпадают со спектрами винилацетиленовых спиртов, получен-

ных путем расщепления соответствующих четвертичных аммониевых оснований (крив. в, в').

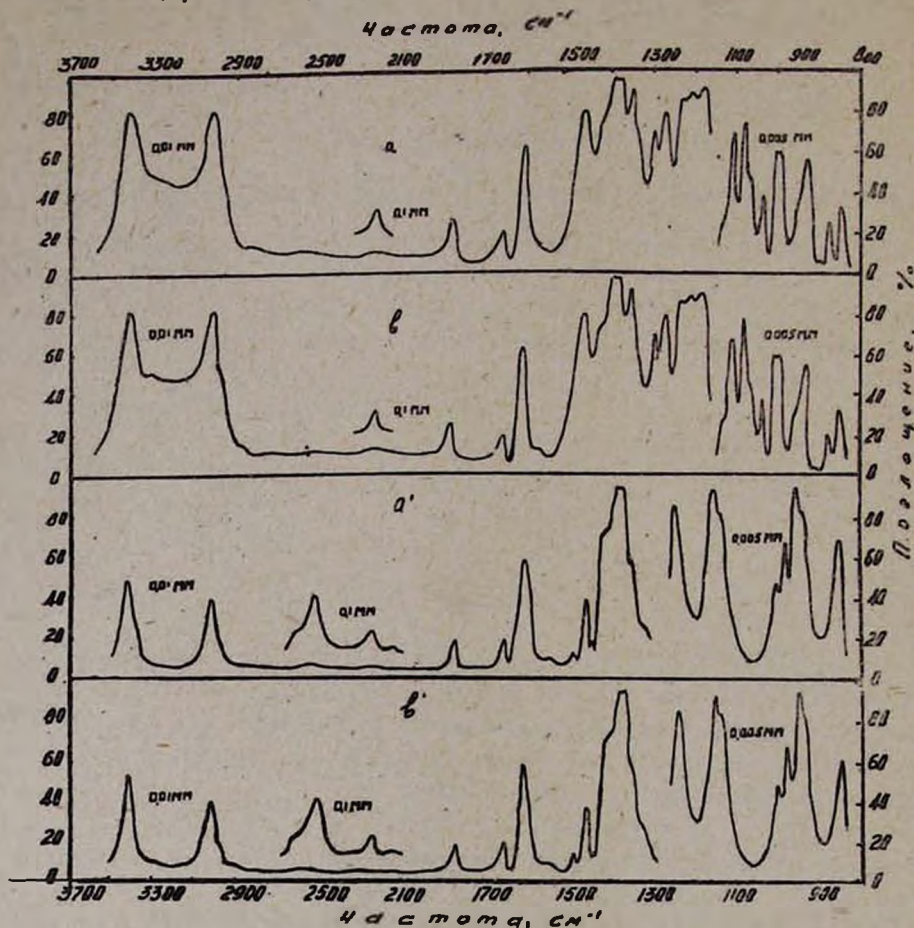


Рис. 1.

Спектры сняты в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР Мушегьяном А. В. на однолучевом приборе ИКС-12 с устройством, дающим возможность снимать спектры от 900—4000  $\text{см}^{-1}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 10, 107 (1956); ХН 10, 347 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 683 (1933); И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129; W. H. Carothers, J. I. Berchet J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).

ХРОНИКА

В октябре—ноябре состоялось несколько юбилейных сессий, посвященных 40-летию установления Советской власти и создания коммунистической партии в Армении.

\* \* \*

С 25-го по 29-ое октября 1960 г. состоялась объединенная сессия Академий наук СССР, Армянской, Грузинской и Азербайджанской ССР.

После пленарного заседания, на котором были заслушаны выступления президента АН СССР академика А. Н. Несмеянова, президента АН Грузинской ССР академика Н. И. Мухелишвили и президента АН Азербайджанской ССР академика АН Азерб. ССР Ю. Т. Мамедалиева и доклада академика В. А. Амбарцумяна «Наука в Армении за 40 лет Советской власти», начали свою работу секции.

Химическая секция имела три заседания, на которых было заслушано 12 докладов.

На первом заседании были прочитаны следующие доклады: академика М. М. Дубинина—«Теория физической адсорбции и практическое применение адсорбентов», академика И. Л. Киунянца—«Новые канцеролитические пептиды», члена-корреспондента АН АрмССР А. Т. Бабаян «Синтез мономеров на базе аммониевых соединений», профессора Н. В. Гогоришвили—«Синтез и свойства гидразиновых комплексных соединений никеля» и кандидата хим. наук М. Гусейнова—«Получение хлоруглеродов хлорированием низкомолекулярных алканов в кипящем слое катализаторов».

На втором заседании были заслушаны доклады члена-корреспондента АН Арм. ССР А. Б. Налбандяна—«Определение констант скоростей элементарных реакций атомов водорода и кислорода с различными соединениями в цепных разветвленных реакциях», доктора хим. наук Н. С. Ениколопьяна—«Кинетические особенности низкотемпературной полимеризации» и кандидата хим. наук А. М. Гаспаряна—«О движении суспензий».

На третьем—последнем заседании были заслушаны доклады члена-корреспондента АН АрмССР М. Г. Манвеляна «Новое в химии и технологии ультрамарина», доктора хим. наук С. А. Вартавяна—«Синтез и превращения винилацетилена и его производных», кандидата хим. наук А. Н. Акопяна—«Об одном случае химического способа цис-транс-превращения» и кандидата хим. наук С. Г. Мадояна—«Межмолекулярно-внутримолекулярная полимеризация и сополимеризация двинилацеталей».

Работа сессии привлекла широкую химическую общественность Еревана, проявившую большой интерес к прочитанным докладам и принявшую участие в их обсуждении.

Участники сессии познакомились с работой химических институтов АН и Совнархоза АрмССР, некоторых заводов города, Бюраканской астрофизической обсерватории.

\* \* \*

23—25-го ноября состоялась объединенная научная сессия институтов Органической химии, тонкой органической химии АН АрмССР, Ереванского филиала ВНИИСК-а и Центральной заводской лаборатории завода им. С. М. Кирова. На сессии было заслушано и обсуждено 30 докладов.

Вступительный доклад чл.-корр. АН АрмССР Э. Л. Тер-Казаряна был посвящен состоянию и перспективам развития химической промышленности Армении.

Академик АН АрмССР А. Л. Миджоян (ИТОХ) доложил об обширных исследованиях

Известия XIV. 1—6

ваниях, проведенных под его руководством, в области производных фурана, давших возможность получить некоторые эффективные спазмолитики и противотуберкулезные препараты, в настоящее время проходящие клинические испытания.

В докладе доктора хим. наук С. А. Вартамяна, С. К. Пиреняна и И. Г. Манасяна (ИОХ) был приведен материал лабораторных исследований жидкофазной гидратации ацетилена в уксусный альдегид без ртутных катализаторов в присутствии водного раствора однохлористой меди, хлористого аммония, серной или соляной кислот и незначительного количества сульфидов металлов.

О разработке способа непосредственного использования ацетилена из разбавленных газовых смесей сообщили канд. хим. наук Р. А. Меликян и А. Г. Сукиасян (ЦЗЛ 3-да им. Кирова).

В докладе канд. хим. наук А. С. Тарханяна (ЦЗЛ) были приведены результаты исследований по кинетике каталитической димеризации ацетилена в водном растворе хлористод меди и хлористого аммония.

Канд. хим. наук Р. А. Меликян, А. Г. Сукиасян и А. Н. Восканян (ЦЗЛ) сообщили о применении хроматографического метода для анализа продуктов пиролиза метана и димеризации ацетилена.

Вопросу о спектрофотометрическом определении малых концентраций дивинилацетилена в моновинилацетилене, хлоропрене и обратном ацетилене был посвящен доклад канд. хим. наук Л. Г. Мелконяна, Н. С. Лебедева, Х. С. Хайкиной и Э. О. Ажанджян (ЦЗЛ).

В двух докладах канд. техн. наук А. М. Гаспаряна, Н. А. Икаряна и Р. Е. Аконяна (ИОХ) был приведен материал об исследовании максимального расхода твердой фазы при стесненном падении частиц и о возможности использования пневматического транспорта при высоких концентрациях твердой фазы для питания емкостей без применения ручного труда.

Канд. хим. наук Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян и Ж. Н. Галстян (фил. ВНИИСК) сообщили о синтезах некоторых новых мономеров и о путях их применения.

В докладе Н. Г. Карапетяна, Х. С. Хайкиной, И. С. Бошнякова, Л. К. Калантаряна и А. С. Меликяна (фил. ВНИИСК) сообщалось о разработанном ими способе адиабатической полимеризации хлоропрена в эмульсии.

Вопросу изучения возможности непрерывного определения глубины эмульсионной полимеризации хлоропрена при помощи ультразвука был посвящен доклад канд. хим. наук Л. Г. Мелконяна, А. Г. Сукиасяна и Р. В. Багдасаряна (фил. ВНИИСК).

Канд. хим. наук С. Г. Мадоян, М. Г. Аветян и М. Г. Восканян (ИОХ) сообщили о синтезе поливинилацеталей путем циклической полимеризации и сополимеризации дивинилкеталей, дающем возможность получить ряд новых полимеров и сополимеров.

Исследованиям кинетики и продуктов совместной полимеризации 2, 3, 4, 5-тетрахлоргексатриена-1, 3, 5 (триена) со стиролом, винилацетатом и акрилонитрилом был посвящен доклад канд. хим. наук А. Н. Акопяна и Г. Е. Крбежана (ИОХ).

С. А. Вартамян и Тосунян (ИОХ) сообщили о результатах исследований по синтезу и превращениям 1, 3-дихлоралкенов-2.

С. А. Вартамян и Ш. О. Баданян (ИОХ) сообщили о новом методе синтеза ацетиленовых аминов на базе винилацетиленовых спиртов и дивинилацетиленовых углеводородов.

Доклад канд. хим. наук М. Г. Инджикян (ИОХ) был посвящен образованию сопряженных диенаминов при взаимодействии моно- и дичетвертичных солей 1, 4-диамина с водной щелочью.

В докладе кандидатов хим. наук Г. Т. Есаяна, В. Д. Азатяна, А. Г. Варданяна и Э. Е. Оганесян, Г. А. Галоян и М. А. Григоряна (ИОХ) были приведены результаты их исследований в области эфиров сульфокислот и некоторые данные об их инсектицидной и акарицидной активности.

Об исследованиях в области производных двусосновых карбоновых кислот и о некоторых результатах их биологических испытаний сообщил канд. хим. наук О. Л. Мнджоян (ИОХ).

Синтезу ганглерона и его аналогов был посвящен доклад канд. хим. наук В. Г. Африкян (ИТОХ).

В докладе канд. хим. наук Э. А. Айказяна (ИОХ) были приведены материалы исследований по анодному выделению хлора на платине в ацетонитрильных растворах хлористого водорода.

В докладе В. Д. Азатяна (ИОХ) был изложен его материал по применению металлического алюминия—без предварительного его активирования и без прибавления к нему промоторов—в качестве катализатора для алкилирования и ацилирования ароматических соединений галондными алкилами и ацилами, а также по бензоилированию малонового эфира.

И. С. Бошняков, А. Н. Любимова, А. Г. Сукнасян и А. М. Меликян (ЦЗЛ) сообщили о влиянии дисперсности окиси магния на скоринг наиритовых смесей.

Ж. Г. Гегелян (ИОХ) сообщила о щелочном расщеплении аммониевых солей, содержащих алкоксильную группу в  $\beta$ -положении  $\beta$ , $\gamma$ -непредельного радикала.

В докладе С. А. Вартамяна и Г. А. Чухаджяна (ИОХ) сообщалось о синтезе и превращениях винилацетиленовых спиртов, содержащих двузамещенные винильные группы.

Доклад канд. хим. наук Л. Г. Мелконяна, Р. В. Багдасаряна, А. Г. Сукнасяна и М. О. Арзаканцяна (фил. ВНИИСК) был посвящен определению молекулярно-весового состава хлорсодержащих полимеров турбидиметрическим методом.

Н. Г. Карапетян, И. С. Бошняков и Л. С. Маргарян (фил. ВНИИСК) доложили о разработке ими способа получения хлоропренового каучука с применением различных меркаптанов в качестве регуляторов полимеризации.

В докладе Г. А. Чухаджяна, Р. А. Меликяна, Ш. А. Бабаяна и С. А. Вартамяна (ИОХ и ЦЗЛ) был приведен материал по синтезу и испытаниям соединений, обладающих пластифицирующими свойствами.

\* \* \*

18—25 ноября состоялась первая научная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов Спандарянского района г. Еревана с участием сотрудников ИНЭОС АН СССР.

Сессия заслушала около 70 докладов, из коих 14—на химической секции.

\* \* \*

Сессии показали, что научно-исследовательская работа в области химии успешно развивается и расширяется не только в химических институтах АН и СНХ республики, но и в молодом Ереванском филиале ВНИИСК и заводских лабораториях.

Вместе с ростом числа докладов, прочитанных на этих сессиях, свидетельствующим о повышении результативности проводимых работ, наглядно видно также расширение круга охваченных вопросов, разрабатываемых в научно-исследовательских институтах и лабораториях республики, в том числе и вопросов, поставленных перед химиками страны майским пленумом и XX и XXI съездами КПСС.

Успешное выполнение ряда работ, как это показали прочитанные на сессиях доклады, завершилось внедрением их в промышленность, а в других случаях ставит в порядок дня вопрос об их подготовке к внедрению.

Сессии привлекли большое число научных работников, представителей химической промышленности и студентов. Они прошли в обстановке возросшего интереса и при активном участии многочисленных участников сессии и присутствующих.

В. АЗАТЯН

# ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| <b>Ի. Ա. Օրբելի</b> . . . . . | <b>3</b> |
|-------------------------------|----------|

## Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

|                                                                                                                                                                                                                          |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Հ. Հ. Չալիկյան, Ն. Լ. Բելլերյան — Կալիուսի պերսուլֆատ-ամին ռեակցիաների կինետիկան ջրային լուծույթներում Հադրոդում VII: Հիմքի ազդեցության ուսումնասիրությունը պերսուլֆատ-ամինապիրտներ ռեակցիաների կինետիկայի վրա . . . . . | 7 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

## Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ի. Գ. Լաուրյան, Ա. Ա. Հայրապետյան, Վ. Դ. Իսախանյան — Կալցիումի մետաֆոսֆատի ստացումը: Հադրոդում I: Կալցիումի մետաֆոսֆատի ստացումը նատրիումի մետաֆոսֆատի հիմնային լուծույթները կրող սելեկտիվությամբ . . . . .                                                                                                                                                | 15 |
| Ի. Գ. Լաուրյան, Դ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Հ. Ս. Պապյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Լ. Ս. Լիսից-Խարայանյան — Փոքր կոնցենտրացիայի ժամրային և նիտրոպային զազերի կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով: Հադրոդում VI: Ինհիբիտորների ազդեցությունը օդի թթվածնով ազոտի օքսիդների հեռացման առկայությամբ կալցիումի սուլֆիտը սուլֆատի օքսիդացնելու սլոցների վրա . . . . . | 27 |
| Ա. Ա. Արրահանյան, Բ. Ս. Սարգսյան — Հալոգենների միկրոոբոշումը օրգանական միացությունների մեջ: Հադրոդում III: Օրգանական միացությունների մեջ հալոգենների (Cl, Br և J) համատեղ որոշման նոր միկրո- և կիսամիկրո- զանակ . . . . .                                                                                                                                  | 35 |

## Օրգանական բիմիա

|                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շադբաբյան — C-Ալկիլում 3-ալկոկսիկետոնների միջոցով . . . . .                                                                                                                                                | 43 |
| Ա. Հ. Դուրդարյան — 1-Քլոր-1,2-էպօքսիդների ստացումը և ռեակցիաները: Հադրոդում I: Մի քանի 2-ամինաթիազոլների սինթեզ . . . . .                                                                                                         | 51 |
| Վ. Դ. Ազատյան, Դ. Տ. Ստյան, Գ. Ա. Գալոյան — Հետադոտություններ սուլֆոթթթուների բնագավառում: Հադրոդում VIII: Մի քանի ալիֆատիկ և ցիկլոալիֆատիկ սուլֆոթթթուների սլ-բուրֆենիլային էսթերների սինթեզ . . . . .                           | 57 |
| Մ. Տ. Դանդան, Ա. Հ. Հախնազարյան, Ս. Ա. Ղազարյան — Մի քանի նոր բարբիտուրատների և թիոբարբիտուրատների սինթեզ: Հադրոդում I: 5-Ալկիլ(աբիլ)-5-(ծ-մեթօքսիմեթիլ-լ-բուրբիտիլ)-բարբիտուրային և թիոբարբիտուրային թթուների ստացումը . . . . . | 63 |
| Ա. Լ. Լիզոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ա. Խորենյան — Հետադոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հադրոդում XXV: Տետրահիդրօքսիուրան-2-կարբոնաթթվի մի քանի ամինաէսթերներ . . . . .                                               | 67 |
| Ա. Գ. Թերլոյան, Ժ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Հետադոտություններ ինդոլի ածանցյալների բնագավառում: Հադրոդում VI: 2-Մեթիլ-3-պրոպիլ-5-ամինա-մեթիլինդոլներ . . . . .                                                               | 71 |
| Նամակ խմբազույթյանը . . . . .                                                                                                                                                                                                     | 79 |
| Խրոնիկա . . . . .                                                                                                                                                                                                                 | 81 |

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>И. А. Орбели</b> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <b>3</b> |
| <b>Общая и физическая химия</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |          |
| <i>О. А. Чалтыкин, Н. М. Бейлерян</i> — Кинетика реакций персульфата калия с аминами в водных растворах. Сообщение VII. Влияние щелочи на кинетику реакции персульфат—аминоспирты . . . . .                                                                                                                                                                   | 7        |
| <b>Неорганическая и аналитическая химия</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |          |
| <i>М. Г. Манвеллин, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян</i> — Получение метасиликата кальция. Сообщение I. Получение метасиликата кальция обескремниванием щелочного раствора метасиликата натрия известью . . . . .                                                                                                                                               | 15       |
| <i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. А. Газарян, Г. С. Папян, С. С. Карахьян, Л. С. Мелик-Исраелян</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение VI. Влияние ингибиторов на процесс окисления сульфита кальция в сульфат кислородом воздуха в присутствии следов окислов азота . . . . . | 27       |
| <i>А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян</i> — Микроопределение галогенов в органических соединениях. Сообщение III. Новый метод совместного микро- и полумикроопределения галогенов (Cl, Br и J) в органических соединениях . . . . .                                                                                                                                | 35       |
| <b>Органическая химия</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |          |
| <i>С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатян</i> — С-Алкилирование с помощью 3-алкоксикетонов . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                  | 43       |
| <i>А. А. Дургарян</i> — Получение и реакции 1-хлор-1,2-эпоксидов. Сообщение II. Синтез некоторых 2-аминотиазолов . . . . .                                                                                                                                                                                                                                    | 51       |
| <i>В. Д. Азатян, Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение VIII. Синтез <i>p</i> -хлорфениловых эфиров некоторых алифатических и циклоалифатических сульфокислот . . . . .                                                                                                                                        | 57       |
| <i>М. Т. Дангян, А. А. Ахназарян, С. А. Казарян</i> — Синтез некоторых новых барбитуратов и тиобарбитуратов. Сообщение I. Получение 5-алкил (арил)-5-(3-метоксиметил-γ-хлоркротил)-барбитуровых и тиобарбитуровых кислот . . . . .                                                                                                                            | 63       |
| <i>А. Л. Миджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян</i> — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXV. Некоторые аминоксифиры тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты . . . . .                                                                                                                                                                          | 67       |
| <i>А. Г. Терзян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение VI. 2-Метил-3-пропил-5-аминометилиндолы . . . . .                                                                                                                                                                                                   | 71       |
| <i>Письмо в редакцию</i> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 79       |
| <i>Хроника</i> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 81       |