

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ  
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԼՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալշուրյան,  
Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագիր),  
Վ. Մ. Քառաշյան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.  
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալթիկյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Լ. Ե.  
Տեր-Մինասյան (գրա. բարձրագույն), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-  
чуджян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян,  
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т.  
Татевосян (ответ. редактор), Л. Е. Тер-Минасян (уче-  
ный секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության կողմից՝ Երևան, Բարեկամության, 24  
Адрес редакции: Ереван, Барекамутия, 24.



В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян и Цуй-Мен-Юань

## Обнаружение свободных атомов водорода и кислорода в разреженном пламени смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок этилена

В недавно опубликованной работе, посвященной определению констант скоростей реакций атомарного водорода и кислорода с этиленом [1], было установлено, что малые добавки последнего ускоряют реакцию горения окиси углерода и снижают нижний предел самовоспламенения. С дальнейшим повышением содержания этилена предел самовоспламенения снова повышается. Для объяснения влияния этилена на воспламенение была предложена следующая схема реакции:



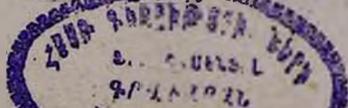
Из схемы видно, что разветвление фактически реализуется лишь в том случае, когда образованный в реакции (2) активный центр O реагирует с этиленом (реакция 3) с образованием радикалов OH и  $\text{C}_2\text{H}_3$ .

Ввиду того, что константа скорости реакции (1) значительно больше константы скорости реакции (2) [2—5], и в виду малых концентраций этилена следует ожидать, что в разреженном пламени окиси углерода в присутствии малых добавок этилена должны существовать большие концентрации атомов водорода и кислорода, намного превышающие концентрацию гидроксила, подобно тому как это имеет место в случае добавок водорода или метана [6,7].

Настоящая работа поставлена с целью проверки механизма горения окиси углерода в присутствии этилена путем обнаружения свободных атомов кислорода и водорода в нем и измерения их концентраций.

Реакция изучалась методом ЭПР. Методика эксперимента описана в работе [8]. Для уменьшения рекомбинации атомов на стенках реакционной трубки последняя покрывалась тетраборатом калия и в течение длительного времени обрабатывалась пламенем смеси окиси углерода с кислородом, содержащей до 10%  $\text{H}_2$ .

Опыты проводились со стехиометрической смесью окиси углерода и кислорода, содержащей от 0,09 до 2,9% этилена. Температура опы-



тов 670—675°, давление—5 мм рт. ст. Объемная скорость струи составляла 25 см<sup>3</sup>/сек при нормальных условиях, что соответствовало линейной скорости, равной 4,4 м/сек в условиях пламени. В этих условиях были зарегистрированы сигналы ЭПР атомов водорода и кислорода [9—12]. Зависимость концентраций этих частиц от содержания этилена в начальной смеси представлена на рисунке 1. Ранее

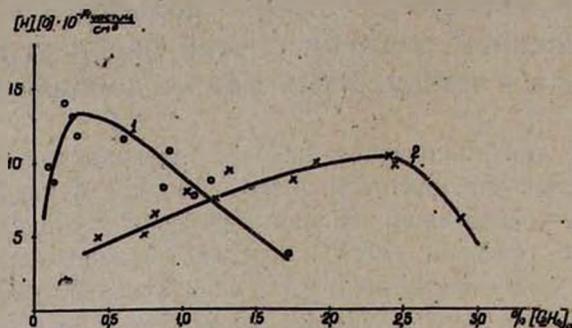


Рис. 1. Зависимость концентраций О (1) и Н (2) от добавок С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> при 672°С, р. 5 мм Нг.

было отмечено [7], что эти концентрации соответствуют части трубки, находящейся в резонаторе и что в самой печи эти концентрации несколько больше. Из рисунка видно, что, в согласии с представленным механизмом, концентрации атомов Н (кр. 2) и О (кр. 1) с ростом содержания этилена в смеси сначала растут, потом уменьшаются. Концентрация кислорода и водорода сравнима по величине. Обращает на себя внимание то, что начальное содержание этилена, при котором концентрация атомов кислорода максимальна, близка к содержанию этилена, при котором нижний предел самовоспламенения смеси минимален (0,2%).

С повышением температуры концентрации атомов Н и О растут, указывая на то, что выгорание в условиях опытов не очень большое. Концентрация атомов кислорода растет с температурой быстрее, чем концентрация атомов водорода.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступило 25 I 1963

Վ. Վ. Ազատյան, Յու. Մ. Գերշենզոն, Ա. Բ. Նալբանդյան և  
Շույ-Մեն-Յուան

ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ԱԶԱՏ ԱՏՈՍՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ  
ԱԾԻԱԾՆԻ ՍՈՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ  
ՆՈՍՐԱՑՐԱԾ ԲՈՑՈՒՄ, ԷԹԻԼԵՆԻ ՓՈՔՐԱՔԱՆԱԿ  
ՀԱՎԵԼՈՒՐԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Էթիլենի հետ առումային ջրածնի ու թթվածնի ռեակցիաների արագութիւնների հաստատունները որոշելուն նվիրված վերջերս լույս տեսած մեր

աշխատանքում պարզված է, որ էթիլենի ոչ մեծ ավելցուկներն արագացնում են ածխածնի մոնօքսիդի այրման ռեակցիան և իջեցնում ինքնարոցավառման ստորին սահմանը. էթիլենի պարունակության հետագա ավելացման հետ ինքնարոցավառման սահմանը նորից բարձրանում է:

Ինքնարոցավառման վրա էթիլենի գործած ազդեցությունը բացատրելու համար առաջարկված էր ռեակցիայի մեխանիզմ:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է կղել ստուգել էթիլենի ներկայությամբ ածխածնի օքսիդի այրման մեխանիզմը՝ ընդհանրապես թթվածնի և ջրածնի ազատատոմսեր հայտնաբերելու և նրանց կոնցենտրացիան չափելու միջոցով: Ռեակցիան ուսումնասիրել ենք էՊՌ-ի մեթոդով: Ցույց ենք տվել, որ մեր առաջարկած մեխանիզմին համապատասխան, խառնուրդի մեջ էթիլենի պարունակության աճելու հետ ջրածնի և թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիաները սկզբում աճում են, հետո՝ նվազում:

Ուշադրություն է գրավում այն հանգամանքը, որ էթիլենի սկզբնական պարունակությունը, որի ժամանակ թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիան ստավիլադուրն է, մոտ է էթիլենի պարունակությանը, որի ժամանակ խառնուրդի ինքնարոցավառման ստորին սահմանը նվազագույնն է ( $0,2\%$ ):

Ջերմաստիճանը բարձրացնելու հետ աճում են ջրածնի և թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիաները: Թթվածնի ատոմների կոնցենտրացիան ջերմաստիճանի բարձրացման հետ ավելի արագ է աճում, քան ջրածնի ատոմների կոնցենտրացիան:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань, ДАН СССР (в печати).
2. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. АН СССР, М—Л, 1944.
3. Л. И. Абраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ 24, 207 (1950).
4. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, ЖФХ 32, 1193 (1958).
5. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 3, 340 (1961).
6. В. В. Азатян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ 2, 3, 295 (1961).
7. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, ДАН АрмССР 35 3, 123 (1962).
8. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ 1, 233 (1960).
9. R. Beringer, Phys. Rev. 85, 1474 (1954).
10. E. R. Rawson, R. Beringer, Phys. Rev. 88, 677 (1952).
11. C. T. Ultee, J. Phys. Chem. 84, 12, 1873 (1960).
12. S. Krongebb, M. W. P. Strandleerg, J. Chem. Phys. 31, 5, 1196 (1959).

С. Н. Авакян

## Получение смешанных диаминовых соединений хлорида кадмия\*

Смешанные диаминовые соединения галогенидов кадмия описаны очень мало. Поэтому объектом настоящего исследования мы выбрали смешанные пиридинанилиновые и пиридиндиметиланилиновые комплексные соединения хлорида кадмия, поскольку в настоящее время в литературе описаны только пиридиновые [1] и анилиновые [2], но не смешанные пиридинанилиновые соединения.

Метод получения смешанных диаминовых соединений кадмия разработан нами при изучении кривых нагревания дипиридингалогенидов кадмия [3], снятых пирометром Курнакова. Оказалось, что дипиридинхлорид кадмия при нагревании подвергается ступенчатой диссоциации с образованием монопиридинового соединения [4]. Наши исследования показали, что монопиридинхлорид кадмия является как бы ненасыщенным соединением и способен присоединять молекулу амина (аммиак, анилин, 1-диметиламино-2-бутин и т. д.).

Действуя на монопиридинхлорид кадмия избытком анилина и диметиланилина, мы получили смешанные пиридинанилиновые и пиридиндиметиланилиновые комплексные соединения хлорида кадмия. Комплексные соединения галогенидов кадмия используются в органической химии как катализаторы [5]. Получение новых комплексных соединений кадмия представляет, как нам кажется, также и научный интерес.

### Экспериментальная часть

*Получение пиридинанилинового соединения хлорида кадмия.*  
Взято 3,5 г чистой сухой соли монопиридинхлорида кадмия [4], к ней при комнатной температуре (20°) прибавлен в небольшом избытке против эквимолекулярного количества спиртовой раствор анилина. Реакционная смесь непрерывно перемешивалась. После двухдневного стояния вещество высушено до постоянного веса в сушильном шкафу при 50°. Полученное соединение представляет собой белое блестящее мелкоигольчатое кристаллическое вещество, плохо растворяющееся в холодной воде, спирте, толуоле и феноле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от монопиридинхлорида кадмия.

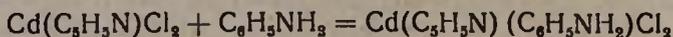
\* Доложено на восьмом совещании по химии комплексных соединений в г. Кневе.

Найдено %: Cd 31,48; Cl 19,74; N 8,04  
 $\text{CdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ . Вычислено %: Cd 31,61; Cl 19,94; N 7,87.

Данные анализов подтверждают, что полученное соединение имеет состав, отвечающий простейшей формуле  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ .

Таким образом, нам удалось впервые получить смешанное анилинпиридиновое соединение хлорида кадмия.

Реакцию образования смешанного анилинпиридинового соединения можно выразить следующим уравнением:



*Кристаллооптические свойства.* Чтобы судить о веществе, отвечающем составу  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ , были изучены его кристаллооптические свойства и определены показатели преломления. Получены следующие результаты: под микроскопом кристаллы однородны и имеют игольчатую форму; показатели преломления  $n_g = 1,768$ ,  $n_p = 1,625$ .

Эти данные подтверждают, что полученное вещество является индивидуальным химическим соединением.

*Определение плотности.* Плотность кристаллов  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  определялась пикнометрическим способом по толуолу при  $25^\circ$ ,  $d = 2,06 \text{ г/см}^3$ . Из полученного нами значения плотности кристаллов следует, что  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  имеет меньшую плотность, чем плотность исходного  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  ( $d = 2,33 \text{ г/см}^3$ ). Молярный объем  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  ( $172,60 \text{ см}^3$ ), напротив, больше ( $112,62 \text{ см}^3$ ).

*Молекулярная рефракция.* Из значений показателей преломления и величины плотности кристаллов была вычислена молекулярная рефракция для  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ .

Так как измерить третий показатель преломления не оказалось возможным, то при вычислении рефракции вместо  $n_m$  было взято среднее арифметическое величин  $n_g$  и  $n_p$ . Вычисленная таким образом молекулярная рефракция  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  для линии  $\text{Na}_D$  оказалась равной  $66,12 \text{ см}^3$ . Результаты определения молекулярной электропроводности:  $v = 2000 \text{ л/мол}$ ,  $\tau = 10 \text{ минут}$ ,  $\rho = 253 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

*Термографическое исследование.* Приведенная на рисунке 1 кривая нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  характеризуется пятью эндотермическими эффектами при  $195$ ,  $240$ ,  $292$ ,  $338$  и  $370^\circ$ .

Для выяснения процессов, отвечающих этим эффектам, нами проводился ступенчатый нагрев соли с последующими ее взвешиваниями. Как показали определения потерь в весе (табл. 1), при нагревании до  $245^\circ$  монопиридинанилинхлорид кадмия теряет одну молекулу анилина. Химический анализ полученного продукта дал следующие результаты.

Найдено %: Cd 42,65; Cl 26,86; N 5,57  
 $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$ . Вычислено %: Cd 42,83; Cl 27,03; N 5,34.

Таким образом, первый и второй эффекты на кривой нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  при 195 и 240° соответствуют процессу отщепления одной молекулы анилина с образованием монопиридинхлорида кадмия по уравнению:

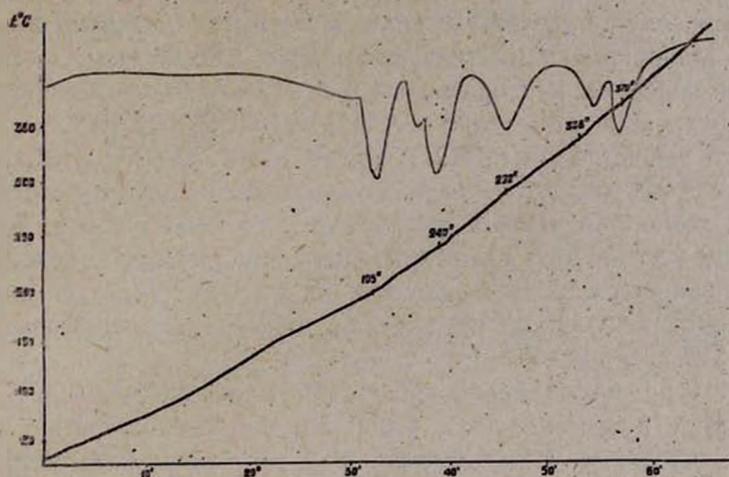
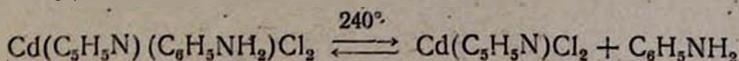


Рис. 1. Кривая нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ .

Таблица 1

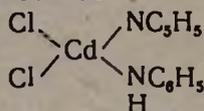
№ п/п	Навеска образца в г	Потери в весе				Примечание
		г	вес. %	моли анилина	моли пиридина	
1	0,1887	0,0491	26,0	1,0	—	после 2-го эффекта на кривой нагрев. (245°)
1	0,1887	0,0911	48,3	1,0	1,0	после эффекта на кривой нагрев. (370°)
2	0,1486	0,0391	26,3	1,0	—	после 2-го эффекта на кривой нагрев. (245°)
2	0,1486	0,0715	48,1	1,0	1,0	после эффекта на кривой нагрев. (370°)

Повторное нагревание получившегося продукта дало кривую нагревания, на которой отсутствовали два первых термических эффекта (195, 240°), соответствующих разложению пиридинанилинового соединения. Это показывает, что на первой и второй ступени разложения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  анилин удаляется полностью.

Последние три эффекта связаны с потерей пиридина. Каждому эффекту отвечает удаление части пиридина.

После нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  до 370° остается только  $\text{CdCl}_2$ , что подтверждается химическим анализом и хорошей растворимостью в воде.

Следовательно, при третьем, четвертом и пятом эффектах (292, 338 и 370°), как видно из кривых нагревания, отщепляется и удаляется из соли одна молекула пиридина. Соединение  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  разлагается не плавясь. Полученное соединение можно выразить следующей координационной структурой:



*Получение пиридиндиметиланилиновых соединений хлорида кадмия.* Монопиридиндиметиланилинхлорид кадмия получается точно таким же способом, как описанный выше монопиридинмоноанилинхлорид кадмия. Для получения  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  в качестве исходного вещества взято 1,2 г чистой соли  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2$  и к ней, как и в случае синтеза смешанного анилинпиридинового хлорида кадмия, при комнатной температуре прибавлен в небольшом избытке против эквимолекулярного количества спиртовый раствор диметиланилина. Реакционная смесь перемешана стеклянной палочкой. После двухдневного стояния полученный продукт высушен до постоянного веса в сушильном шкафу при 35°.

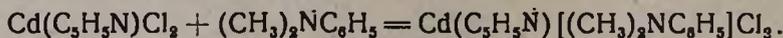
Полученное соединение представляет собой бледно-зеленое мелкоигольчатое кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде и толуоле. По внешнему виду и физико-химическим свойствам оно отличается от исходного монопиридинового соединения.

Для определения его состава произведен анализ на содержание в нем кадмия, хлора и азота.

Найдено %: Cd 29,50; Cl 18,25; N 7,12  
 $\text{CdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]$ . Вычислено %: Cd 29,33; Cl 18,49; N 7,3.

Данные анализов подтверждают, что полученное вещество имеет состав, отвечающий простейшей формуле  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$ .

Реакцию образования смешанного анилинпиридинового соединения можно выразить следующим уравнением:



Кривая нагревания комплексного соединения монопиридинмонодиметиланилинхлорида кадмия приведена на рисунке 2; она характеризуется четырьмя эндотермическими эффектами при 85, 293, 340 и 362°.

Первый эффект при 85° соответствует процессу отщепления одной молекулы диметиланилина. Как показало исследование, последние три эффекта, при 293, 340 и 362°, связаны с потерей пиридина. После нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  до 362° остается только  $\text{CdCl}_2$ .

При нагревании монопиридинмонодиметиланилинхлорид кадмия разлагается с выделением диметиланилина с образованием исходного монопиридинхлорида кадмия:  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2 = \text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$ .

Плотность кристаллов  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  определена пикнометрически по толуолу при  $20^\circ$ ,  $d=1,91 \text{ г/см}^3$ . Исходя из значения плотности, рассчитан молярный объем, равный  $200,84 \text{ см}^3$ .

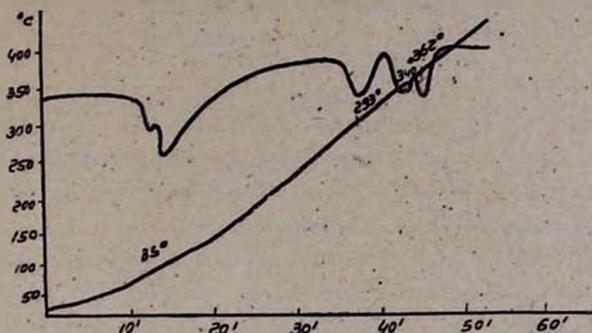


Рис. 2. Кривая нагревания  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$ .

Изучение электропроводности  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  показало, что соединение в водном растворе распадается на три иона. Результаты определения молекулярной электропроводности:  $\nu=1500 \text{ л/мол}$ ,  $\tau=10 \text{ минут}$ ,  $\mu=248 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ .

### В ы в о д ы

1. В результате взаимодействия монопиридинхлорида кадмия с анилином и диметиланилином получают новые смешанные аминовые соединения хлорида кадмия:  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$ .

2. Определены некоторые физико-химические константы полученных соединений: показатели преломления, плотность кристаллов, молекулярная электропроводность, молярный объем.

3. Термографические исследования показали, что: а) полученные соединения при нагревании разлагаются ступенчато, б) благодаря ступенчатому разложению  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  и  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  в качестве промежуточного соединения получается монопиридинхлорид кадмия. Следовательно, в соединениях пиридин термически более прочно соединен с кадмием, чем анилин, а анилин прочнее, чем диметиланилин.

4. Как следует из данных молекулярной электропроводности, оба исследованных соединения в воде распадаются на три иона.

## Ս. Ն. Յ. վազյան

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԽԱՌԸ ԳԻԱՄԻՆԱՑԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒՅՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ինչպես հայտնի է գրականությունից, դեռևս չեն ստացվել ու ուսումնասիրվել կադմիումի քլորիդի խառը պիրիդին-անիլինային և պիրիդին-դիմեթիլանիլինային կոմպլեքսային միացությունները: Այդ պատճառով էլ մենք ստացել և ուսումնասիրել ենք համապատասխան՝  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  և  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  կոմպլեքսային միացությունները:

Վերոհիշյալ միացությունների համար որոշված են՝ բյուրեղների խտությունը, մոլեկուլային էլեկտրահաղորդականությունը, հաշված է մոլյար ծավալը ու ռեֆրակցիան, շրջաձևը և բերված տաքացման կորերը:

Թերմիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ երկու միացություններն էլ դիսոցվում են աստիճանականորեն առանց հալվելու: Շնորհիվ  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2$  և  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}_2$  աստիճանական՝ դիսոցման. որպես միջանկյալ պրոդուկտ ստացվում է կադմիումի քլորիդի մոնոպիրիդինային միացությունը: Հետևաբար նշված միացություններում պիրիդինը կադմիումի հետ ավելի ամուր է կապված, քան անիլինը և դիմեթիլանիլինը:

Մոլյար էլեկտրահաղորդականության տվյալները ցույց են տալիս, որ նրանք ջրային միջավայրում տրոհվում են երեք իոնի:

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Schiff, *С.* т. 56, 269 (1863).
2. W. Lang, *Ber.* 21, 1584 (1888).
3. В. В. Лебединский, И. С. Рассонская, С. Н. Авакян, *ДАН СССР* 94, 245 (1954).
4. В. В. Лебединский, С. Н. Авакян, *Изв. АН АрмССР, ХН* 11, 321 (1958).
5. S. Reddelien, *Lieb. Ann.* 388, 196 (1912).

Д. С. Гайбакян и М. В. Дарбинян

## Ионообменное разделение селена и теллура

Сообщение I. Разделение селена и теллура на катионитах и анионитах в среде растворов соляной кислоты

Наряду с другими методами разделения малых количеств селена и теллура в настоящее время с успехом применяется метод ионообмена и ионообменной хроматографии. Хроматографическому разделению селена и теллура в литературе посвящено незначительное число работ.

Сасаки [1] отмечает, что в концентрированной соляной кислоте селен, теллур и полоний поглощаются на анионитах в виде анионных комплексов типа  $\text{MeCl}_5^-$  или  $\text{MeCl}_6^{2-}$ ; затем 6 н.  $\text{HCl}$  вымывается селен, 2 н.—теллур и 1 н. раствором хлорной кислоты—полоний.

Землянская и другие [2] отделяли селен от теллура, меди, железа и других элементов на катионите КУ-1 в кислой среде  $\text{pH}=1,4$ . Все указанные элементы, кроме селена, поглощаются смолой, а селен проходит в фильтрат. В литературе отмечены и другие работы по отделению селена или теллура от других элементов как на анионитах, так и на катионитах [3].

Цель настоящей работы—детальное исследование сорбции селена и теллура на некоторых анионитах и катионитах отечественной марки для разработки методов разделения их и выяснения состояния этих ионов в растворах. Исследовалась сорбция селена и теллура из растворов различной концентрации соляной кислоты и едкого натра катионитами и анионитами.

### Экспериментальная часть

В работе использовались катиониты КУ-1, КУ-2 и аниониты АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18. Величина частиц ионитов составляла 0,5—1,0 мм. Катиониты переводились в водородную, а аниониты в гидроксильную форму.

В работе использовался статический метод исследования сорбции. Точную навеску (1 г) воздушно-сухого ионита смачивали дистиллированной водой и встряхивали с определенным объемом (25 мл) исследуемого раствора до наступления равновесия, затем в аликвотной порции раствора определяли количество несорбированного элемента. Селен и теллур определялись колориметрически в присутствии желатинины на электрофотоколориметре ФЭК-М после восстановления до элементарного состояния раствором двуххлористого олова.

Сорбция селена и теллура на катионитах и анионитах изучалась в пределах кислотности от 0,00001 н. до 12 н. и щелочности от 0,05 н. до 5 н. Результаты опытов представлены в виде зависимости процента сорбции от отрицательного логарифма нормальности соляной кислоты в растворах.

Как видно из рисунка 1, сорбция селена в нейтральной и слабокислой средах низка (12—15%), что вызывается наличием анионов  $\text{SeO}_3^{2-}$ . В слабокислой среде сорбция селена также остается низкой.

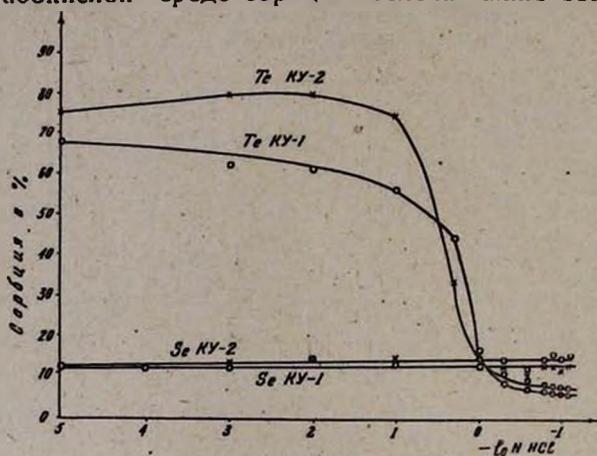
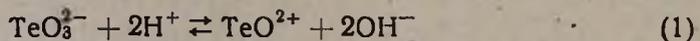
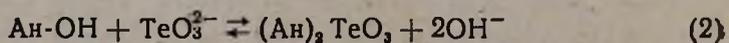


Рис. 1. Сорбция Se и Te на катионитах КУ-1 и КУ-2.

Сорбция теллура несколько отличается: теллур в слабокислой среде в интервале до 0,1 н. HCl хорошо сорбируется как на КУ-2, так и на КУ-1 в водородных формах. При постепенном увеличении концентрации соляной кислоты сорбция резко падает. Высокая сорбция теллура в слабокислой среде объясняется его амфотерным свойством. По-видимому, теллур по аналогии с молибденом и другими амфотерными элементами в указанной области кислотности имеет положительный заряд, согласно следующему равновесию:



В среде кислотности выше 0,1 н. сорбция теллура уменьшается вследствие конкурирующего действия водородных ионов. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты сорбция остается низкой. Для более детального изучения сорбция селена и теллура исследовалась на анионитах различной основности: сильноосновном анионите АВ-18, среднеосновном ЭДЭ-10п и низкоосновном АН-1 тоже в статических условиях (рис. 2, 3). Рисунки 2 и 3 показывают, что на слабоосновном анионите АН-1 в слабокислой среде селен сорбируется хорошо в виде анионов  $\text{SeO}_3^{2-}$ . Теллур сорбируется несколько хуже селена, однако до 0,001 н. концентрации все-таки поглощается свыше 40%, согласно следующему равновесию:



Как видно, поглощение  $\text{TeO}_3^{2-}$  имеет место в кислой среде. Начиная с 0,001 н. концентрации сорбция теллура уменьшается вследствие передвижения равновесия (1) в сторону образования  $\text{TeO}^{2+}$  положительных ионов. В интервале 0,1—2,0 н. соляной кислоты селен

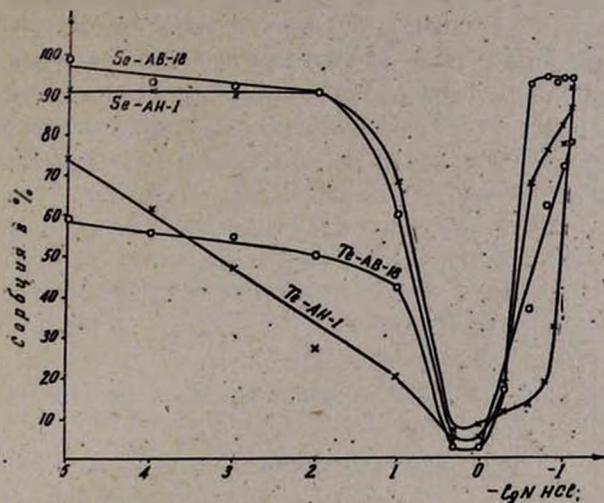


Рис. 2. Сорбция Se и Te на анионитах АВ-18 и АН-1.

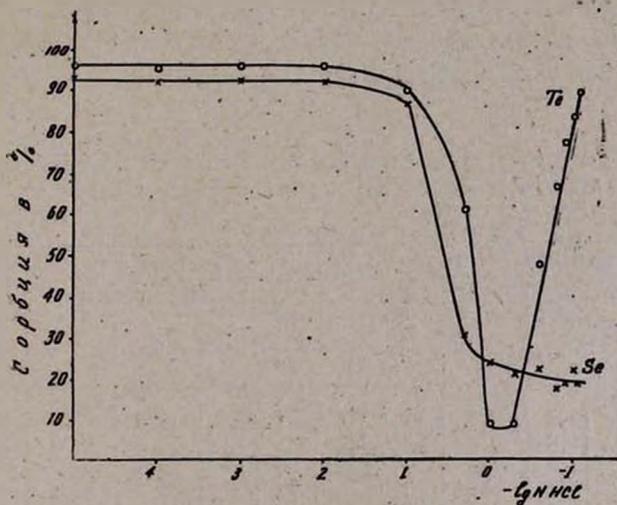


Рис. 3. Сорбция Se и Te на анионите ЭДЭ-10п.

и теллур плохо сорбируются, выше 2 н. концентрации сорбция теллура увеличивается, и высокая сорбция сохраняется до 12 н.  $\text{HCl}$ . Это объясняется образованием хлоридных комплексов теллура с отрицательным зарядом. Для образования хлоридных комплексов селена требуется более кислая среда,  $\approx 6-8$  н.  $\text{HCl}$ .

Несколько иная картина на анионите ЭДЭ-10п: до 0,1 н. концентрации кислоты селен и теллур хорошо сорбируются. Низкая сорбция наблюдается в интервале 1—2 н., начиная с 4 н. кислоты

сорбция теллура снова повышается, а селен плохо поглощается вплоть до концентрированного раствора соляной кислоты (12 н.). Низкая сорбируемость селена на анионите ЭДЭ-10п в сильноокислой среде отмечена и другим автором [4]. Теллур лучше всего поглощается на анионите ЭДЭ-10п в слабоокислой среде и при сравнительно более широком интервале кислотности, чем на анионитах АВ-18 и АН-1. Теллур плохо поглощается на этом же анионите только в интервале 1,0—2,0 н. и хорошо в сильноокислой среде на всех трех анионитах.

Селен во всем интервале кислотности не поглощается на катионите КУ-2, хорошо поглощается на анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в интервале кислотности до 0,1 н. HCl, плохо сорбируется в интервале 0,5—4,0 н. Улучшается сорбция селена с 6 н. соляной кислоты и выше только на АН-1 и АВ-18.

Отделение теллура от селена можно осуществить в слабоокислой среде в интервале 0,00001—0,1 н. HCl как на катионите КУ-1, так и на КУ-2 (предпочтительнее на КУ-2).

На анионите АН-1 разделение возможно в интервале 3—6 н. HCl, на анионите АВ-18 при 4 н. HCl.

При сравнительной характеристике всех трех анионитов оказалось, что в сильноокислой среде лучшее отделение осуществляется на анионите ЭДЭ-10п, затем АН-1 и АВ-18.

Для выяснения полной картины состояния ионов теллура и селена в растворах исследовалась также их сорбция в щелочной среде на указанных ионитах (таблица 1).

Таблица 1

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в щелочной среде в статических условиях

Концентрация раствора в г·э/л	Сорбция на ионитах в %									
	катионит КУ-2				аниониты в растворе NaOH					
	NaOH		NH <sub>4</sub> OH		АН-1		ЭДЭ-10п		АВ-18	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,05	7,2	12,6	5,6	7,6	7,6	5,0	18,0	—	70,0	67,9
0,10	5,8	11,4	6,4	7,6	6,2	5,2	14,0	18,0	52,0	59,4
0,50	6,0	12,4	7,2	7,8	6,2	5,0	10,8	15,0	15,6	54,0
1,00	5,8	13,7	6,8	7,2	5,6	5,6	7,6	10,1	14,0	50,0
2,50	6,1	10,4	6,5	6,8	5,6	5,2	8,2	10,2	12,0	42,0
5,00	6,0	10,6	6,2	7,2	5,4	5,0	7,6	10,0	11,0	32,0

Результаты опытов показали, что селен и теллур в виде анионов  $\text{SeO}_3^{2-}$  и  $\text{TeO}_3^{2-}$  в щелочной среде в растворах едкого натра и гидроксида аммония практически не поглощаются на катионите, несмотря на увеличение емкости поглощения последнего в указанной среде. Селен и теллур плохо поглощаются также на слабоосновном анионите АН-1 как в разбавленных, так и в концентрированных растворах едкого натра. На среднеосновном анионите ЭДЭ-10п, особенно в

разбавленных растворах, сорбция несколько лучше, в то время как на сильноосновном анионите АВ-18 селен и теллур поглощаются хорошо вследствие хорошей диссоциации ионита в щелочной среде. Однако с увеличением концентрации щелочи сорбция вследствие конкурирующего действия гидроксильных ионов уменьшается.

Для количественного разделения селена и теллура мы пропускали 25 мл разбавленного раствора  $\text{HCl}$  (0,00001—0,01 н.), содержащего 1000 мкг селена или теллура, через катионит КУ-2. Смолу промывали 5 мл порциями раствора кислоты той же концентрации и в отдельных фильтрах определяли селен и теллур (табл. 2, 3).

Таблица 2

Сорбция селена и теллура на катионите КУ-2 в водородной форме в динамических условиях (колонка  $1,0 \times 20,0$  см, скорость протекания раствора 2—4 мл/мин.)

Кислотность раствора в г-экв/л	Число фракций по 5 мл	Вывмывания в %	
		Se	Te
0,005 HCl	1	6,24	0,0
	2	28,38	0,0
	3	24,16	0,0
	4	20,54	0,0
	5	16,20	0,0
	6	4,18	0,0
	7	0,30	0,0
	8	0,0	0,0
всего:	40 мл	100%	0,0%

Таблица 3

Зависимость сорбции селена и теллура на анионитах АВ-18, ЭДЭ-10п и АН-1 от концентрации соляной кислоты в динамических условиях

Концентрация соляной кислоты в г-экв/л	Сорбция на анионитах в %					
	АВ-18		ЭДЭ-10п		АН-1	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,0005	100	100	100	100	100	100
0,005	98,2	100	96,8	100	96,1	91,1
0,01	91,4	96,6	96,0	96,4	93,4	86,2
0,05	89,3	90,0	93,0	92,0	86,4	64,0
0,10	33,6	44,0	50,0	60,4	31,4	48,0
0,50	6,1	7,3	8,0	21,2	5,8	4,4
1,0	0,0	0,0	3,0	12,0	0,0	0,0
1,5	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0

Как видно, теллур полностью поглощается катионитом, а селен количественно проходит в фильтрат.

Согласно данным таблицы 3, в интервале кислотности до 1,5 н.  $\text{HCl}$  невозможно разделение селена и теллура на этих анионитах.

Полная сорбция их наблюдается только при 0,0005 н. HCl, а количественное вымывание с анионитов протекает при 1,0—1,5 н. HCl; несколько хуже они вымываются с анионита ЭДЭ-10п.

Таблица 4

Сорбция селена и теллура на анионитах в среде различной концентрации едкой щелочи в динамических условиях

Концентрация щелочи в г-экв/л	Объем раствора щелочи в мл	Сорбция на анионитах в %					
		АН-1		ЭДЭ-10п		АВ-18	
		Se	Te	Se	Te	Se	Te
0,05	150	7,1	6,8	10,0	11,6	12,2	14,6
0,10	150	1,5	1,4	1,8	2,1	2,4	4,8
0,50	150	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,5	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5,0	125	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

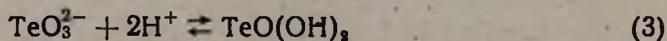
Из таблицы 4 видно, что для полного вымывания селена и теллура 5—0,5 н. щелочью требуется 125—150 мл этого же раствора. В разбавленных растворах 0,05—0,1 н. селен и теллур трудно вымываются, труднее всего с анионита АН-18. Таким образом, высокая сорбция на анионите АВ-18 в щелочной среде в статических условиях не оправдывается в динамических условиях; очевидно, связь между  $\text{TeO}_3^{2-}$  или  $\text{SeO}_3^{2-}$ , с одной стороны, и анионитом АВ-18, с другой, оказалась непрочной.

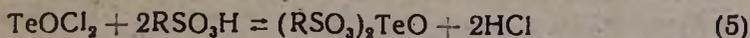
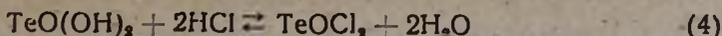
Таким образом, в щелочной среде селен и теллур проходят в фильтрат как в случае анионитов, так и катионита КУ-2, т. е. концентрированные растворы щелочи должны быть хорошими десорбентами для теллура и селена.

Наилучшие результаты получаются при разделении селена и теллура в сильнокислых растворах HCl на анионите ЭДЭ-10п, а также на АН-1 в интервале 3—6 н. концентрации кислоты. На катионите КУ-2 количественное разделение осуществляется в слабокислой среде. Таким образом, в этих средах осуществляется разделение смеси чистых растворов селена и теллура. Очевидно, такое разделение можно осуществить также для природных объектов.

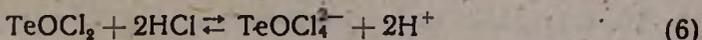
На основании всего изложенного изменение состояния иона теллура в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов в растворе, по-видимому, можно представить схематически следующим образом.

В щелочной и нейтральной средах теллур находится в виде анионов  $\text{TeO}_3^{2-}$ , в слабокислой среде образует ионы теллурила, которые сорбируются на катионите:

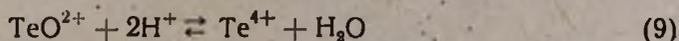
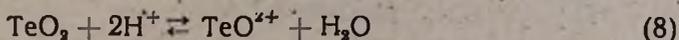
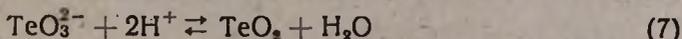




При дальнейшем повышении концентрации соляной кислоты равновесие (5) передвигается в обратную сторону (десорбция ионов  $\text{TeO}^{2+}$ ). В сильноокислой среде образуется анионный комплекс теллура:



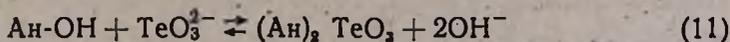
В литературе имеются данные о существовании хлоридных комплексов  $\text{TeCl}_6^{2-}$  или  $\text{TeCl}_5^-$  [1]. Если исходить из этого факта, схема несколько изменяется. С увеличением концентрации водородных ионов ионы  $\text{TeO}_3^{2-}$ , по-видимому, постепенно теряют атомы кислорода по схеме:



а в сильноокислой среде:



Однако, по нашему мнению, образование кислородных хлоридных комплексов более вероятно, так как имеется относительно большая способность координироваться через атом кислорода (в случае большинства амфотерных элементов: титана, циркония, олова, ванадия, молибдена, урана и других). Сорбция теллура на анионитах выражается следующими реакциями обмена:



Согласно этой реакции, теллур хорошо сорбируется в слабоокислой среде. При повышении концентрации кислоты образуется  $\text{TeO}^{2+}$ , согласно равновесию (1), и вследствие изменения заряда теллур уже плохо поглощается на анионитах.

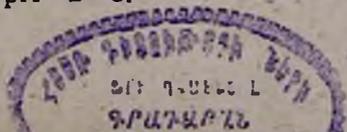
В сильноокислой среде сорбция теллура на анионитах снова повышается вследствие образования хлоридных анионных комплексов  $\text{TeOCl}_4^{2-}$ , согласно равновесию (6).

## В ы в о д ы

1. Исследована сорбция селена и теллура на катионитах КУ-2, КУ-1 и анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18 в широком интервале кислотности и щелочности в статических и динамических условиях.

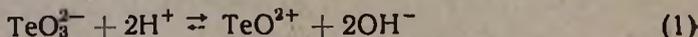
Показана возможность полного отделения малых количеств (до 1000 мкг) селена от таких же количеств теллура на катионитах КУ-2 и КУ-1 в интервале pH=2—5.

Известия XVI, 3—2



2. Установлено, что в растворах с кислотностью 0,0005—1,5 н. HCl невозможно отделение теллура от селена на анионитах АН-1, ЭДЭ-10п и АВ-18. Отделение осуществляется на этих анионитах только в сильноокислой среде: на АН-1 в интервале 3—6 н. HCl, АВ-18 — 4 н.; лучшим из них является ЭДЭ-10п в интервале 4—12 н. соляной кислоты.

3. Предполагается существование  $\text{TeO}^{2+}$  положительных ионов по аналогии с другими ионами амфотерных элементов и отмечены условия передвижения равновесия:



чего нельзя сказать для селена. На основе этого дается схема химизма сорбции  $\text{TeO}_3^{2-}$  на катионитах и анионитах.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 III 1963

**Դ. Ս. Գալբալյան և Մ. Վ. Դարբինյան**

## ՍԵԼԵՆԻ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐԻ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Հաղորդում I: Սելենի բաժանումը տելուրից կառիոնիտներով և աղաթթվային միջավայրում

Ա մ փ ո փ ու մ

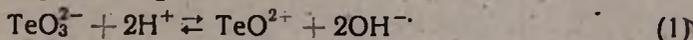
Սելենը տելուրից բաժանելու համար կիրառվում են մի շարք մեթոդների: Վերջին ժամանակներս հաջողությամբ կիրառվում են նաև իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդը: Օրինակ, Սասակին սելենը տելուրից և պոլոնիումից բաժանելու համար օգտվում է խիտ աղաթթվային միջավայրում քլորային կոմպլեքսների առաջացնելու նրանց հատկությունից: Ջեմլանսկայան և ուրիշներ սելենը բաժանել են տելուրից, պղնձից, երկաթից, ցինկից և ուրիշ էլեմենտներից կատիոնիտ КУ-1-ի օգնությամբ թթվային միջավայրում՝  $\text{pH}=1,4$ , բոլոր նշված էլեմենտները կլանվում են կատիոնիտի կողմից, իսկ սելենը անցնում է ֆիլտրատ:

Կան նաև աշխատանքներ, որտեղ բաժանվել են սելենը կամ տելուրը ուրիշ էլեմենտներից: Սուլին աշխատանքի նպատակն է մանրամասն ուսումնասիրել սելենի և տելուրի բաժանելիության հնարավորությունը աղաթթվի 0,00001 ն.—12 ն. և NaOH-ի 0,05 ն.—5 ն., կոնցենտրացիաներում հայրենական մարկայի կատիոնիտներ КУ-2, КУ-1 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10п և АВ-18-ի օգնությամբ:

Կատարված աշխատանքներից, որոնք ամփոփված են աղյուսակներում (1, 2, 3, 4) և արտահայտված են կորագծերով (1, 2, 3), հանգել ենք հետևյալ եզրակացությունների.

1. Ուսումնասիրված է սելենի և տելուրի սորբցիան կատիոնիտներ КУ-2 և КУ-1 և անիոնիտներ АН-1, ЭДЭ-10п և АВ-18 աղաթթվի ու NaOH-ի կոնցենտրացիաների լայն ինտերվալում ստատիկ և դինամիկ մեթոդներով:

2. Պարզված է  $\text{TeO}_3^{2-}$  և  $\text{SeO}_3^{2-}$  -ի վիճակը լուծույթներում, կախված նրանց pH-ից: Ենթադրվում է ( $\text{TeO}^{2+}$ ) տեղադրվող դրականապես լիցքավորված իոնի գոյությունը թույլ թթվային միջավայրում հետևյալ հավասարակշռության գոյություն պատճառով



քանի որ տեղադրվում է կատիոնիտների կողմից:

3. Ուժեղ թթվային միջավայրում տեղադրվում է միայն անիոնիտների կողմից, քանի որ առաջանում է անիոնային տիպի քլորային կոմպլեքս միացություն: Հիմնային միջավայրում տեղադրվում է կաթոնիտների կողմից, որովհետև գտնվում է  $\text{TeO}_3^{2-}$  անիոնային վիճակում, նույնը սելենը, իսկ անիոնիտների վրա կլանվում է միայն հիմքի ցածր կոնցենտրացիաներում: Վերջինի իսիա լուծույթներում այդ էլեմենտների կլանումն աննշան է  $\text{OH}^-$  իոնների մրցակցության պատճառով: Այս բոլորից ելնելով առաջարկվում է տեղադրվել և սելենի տարրի միջավայրերում կլանման հավանական քիմիզմը:

4. Ցուլց է տրված սելենի բաժանման հնարավորությունը տեղադրվող կատիոնիտների վրա միայն թույլ թթվային միջավայրում ( $\text{pH}=2-5$ ). գերադասելի է KY-2-ը:

Ապացուցված է, որ նշված անիոնիտների վրա թթվության 0,0005—1,5 ն. ինտերվալում բաժանումը հնարավոր չէ. ավելի հարմար է ուժեղ թթվային միջավայրը, հատկապես անիոնիտներ ՅԸՅ-10n-ի (4—12 ն. HCl) կամ АН-1 (3—6 ն. HCl) կիրառման դեպքում: Պակաս հարմար է АВ-18-ի կիրառությունը (4 ն. HCl):

5. Դինամիկ մեթոդով ապացուցվել է բաժանման քանակական բնույթը վերը նշված միջավայրերում: Նույն պայմաններում հնարավոր է սելենը բաժանել տեղադրվող նաև բնական օրյակտներում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 89 (1955) [РЖХ 23, 55397 (1955)].
- 2 А. И. Землянская, И. Е. Быков, Л. С. Горшкова, Труды ин-та металлургии: Уральский филиал АН СССР 1, 151 (1957) [РЖХ 1, 2171 (1959)].
- 3 О. Самуэльсон, Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, Москва, 1955, 163; Yukichi Yoshino, J. Chem. Soc. Japan, Pure. Chem. sect. 71, 577 (1950) [С. А. 16, 6537 (1951)]; G. W. Smith, S. A. Reynolds, Anal. Chim. Acta 12, 151 (1955); Е. И. Гуляева, Н. Ф. Ляхович, Хроматография, ее теория и применение. АН СССР, Москва, 1960, 225; Н. В. Стрельникова, В. Н. Павлова, Зав. лаб. 4, 425 (1960).
- 4 В. В. Сочеванов, Н. В. Шмакова, Л. Т. Мартынова, Г. А. Волкова, Зав. лаб. 4, 422 (1960).

Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян и  
С. С. Восканян

## Исследование растворимости в системе $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$ при 0 и 20°C

В результате обменной реакции между поташом и метасиликатом кальция были получены растворы, содержащие метасиликат и карбонат калия. В ранее проведенных нами исследованиях [1, 2, 3, 4] были выяснены некоторые вопросы поведения и условия выделения второго компонента из калиевых силикатных растворов. Представляет интерес выяснить возможность максимального выделения поташа с целью получения свободного от поташа метасиликата калия.

В литературе данные по растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  отсутствуют.

### Экспериментальная часть

Изучение диаграммы растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20° производилось методом установления равновесия исходного пересыщенного раствора в термостате при постоянных температурах 0 и 20°. Исходными веществами были карбонат калия марки „XЧ“, едкий кали и кремневая кислота.

Время установления равновесия определялось путем систематического аналитического контроля за составом жидкой фазы; растворы выдерживались в среднем от 4 часов до 10 дней, контрольные образцы более месяца. Осуществлялось непрерывное перемешивание при 20° и периодическое при 0°. После отделения фильтрата от осадка производился их анализ. Состав твердой фазы устанавливался методом „остатков“ Шрейнемакерса. Твердая фаза исследовалась на пирометре Курнакова. При помощи полученных данных были построены изотермы растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20°. Изотерма растворимости при 0° (табл. 1, рис. 1) характеризуется наличием одного поля кристаллизации, отвечающего выделению поташа, содержащего 1,5 молекулы воды. Увеличение концентрации силиката калия приводит к выделению поташа: так, например, если растворимость  $K_2CO_3$  при 0° составляет 51,9%, то при содержании  $K_2SiO_3$ , равном 55%, растворенное количество  $K_2CO_3$  уменьшается до 3,2%, т. е. на 93,9%. Таким образом, повышение концентрации силиката калия отрицательно влияет на растворимость  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ , и содержание его в растворе значительно уменьшается.

Таблица 1

Система  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при  $0^\circ$ 

№ п/п	Фильтрат в %		Осадок в %		Влажность по разн. в %	Состав твердой фазы
	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$		
1	5,4	46,5	19,2	44,7	36,1	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$
2	9,0	44,5	17,9	52,61	29,49	.
3	12,0	39,2	10,2	63,6	26,2	.
4	18,65	33,0	2,56	87,5	10,0	.
5	20,99	31,62	5,6	67,43	22,85	.
6	22,0	29,65	3,86	71,1	25,04	.
7	22,5	28,6	5,6	71,55	27,87	.
8	26,7	25,4	7,65	68,0	24,35	.
9	26,41	24,77	7,4	70,06	22,54	.
10	32,0	21,2	6,0	72,2	21,8	.
11	55,0	3,2	22,0	51,96	26,4	.

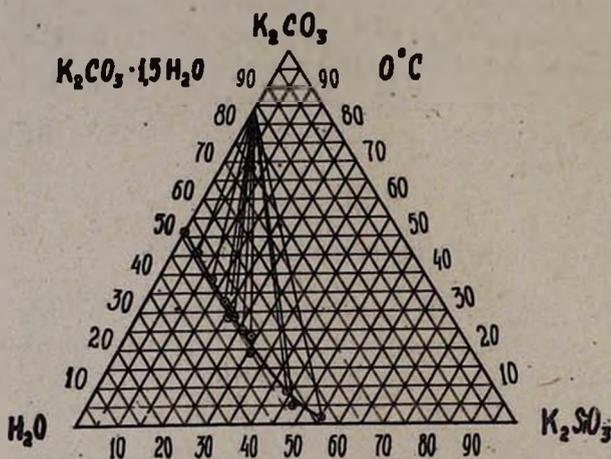


Рис. 1.

Как уже было показано [3, 4], метасиликат калия не удалось осадить из растворов, содержащих  $Na_2SiO_3$ ; аналогичная картина наблюдается и в этой системе: при этих условиях  $K_2SiO_3$  не выделяется из раствора, в связи с чем при достижении концентрации  $K_2CO_3$  в 3,2% кристаллизация прекращается. Поле, отвечающее кристаллизации  $K_2SiO_3$ , отсутствует.

Равновесная кривая (табл. 2, рис. 2), полученная для изотермы  $20^\circ$ , проходит параллельно равновесной кривой, полученной для  $0^\circ$ , с тем отличием, что она несколько сдвинута к углу  $K_2CO_3$ . Поле, отвечающее выделению силиката калия, как и на изотерме  $0^\circ$ , отсутствует. Следует указать на небольшое изменение растворимости поташа в зависимости от температуры: так, если взять конечные составы на кривых равновесия, то при  $0^\circ$  имеем 3,2%, а при  $20^\circ$  — 4,18%. В пределах концентраций 0,66—7,83%  $K_2SiO_3$  (изотерма  $20^\circ$ ) полученный осадок растворяется в воде частично, и при построении кривой по Шрейнемакерсу происходит отклонение от общей закономерности.

Таблица 2

Система  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 20°

№	Фильтрат в %		О с а д о к в %				Состав твердой фазы
	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$K_2CO_3$	влажность по анал.	влажность по разн.	
1	2,71	51,01	0,87	62,05	—	37,08	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . . . . . . . . . . . .
2	13,8	39,63	2,38	75,82	21,5	27,80	
3	15,87	37,07	1,82	79,0	19,5	19,18	
4	20,96	33,10	3,80	76,18	20,6	20,02	
5	23,37	31,35	3,86	73,97	20,9	22,17	
6	27,10	27,80	4,97	73,25	21,05	21,78	
7	30,4	24,3	5,73	70,8	21,4	23,47	
8	38,0	18,0	11,77	64,25	23,2	23,98	
9	41,7	18,5	12,04	63,26	24,4	24,70	
10	49,66	7,98	14,56	59,78	21,5	25,66	
11	50,17	8,26	17,94	59,35	22,9	22,71	
12	52,45	5,70	15,08	60,8	22,9	24,12	
13	54,78	4,18	18,80	59,51	23,4	21,69	

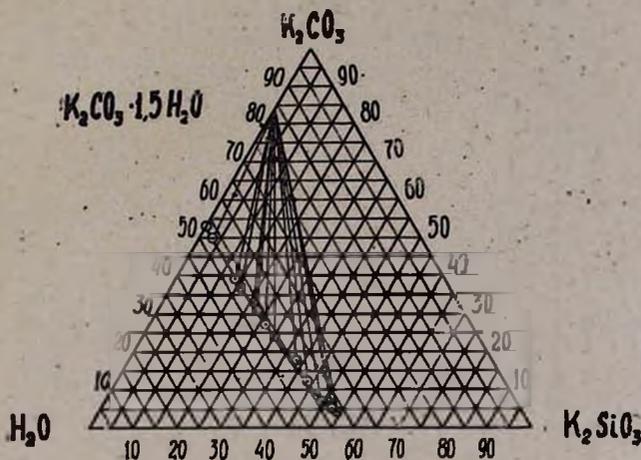


Рис. 2.

Один из нерастворимых осадков был подвергнут анализу путем спекания его с содой. Разложение и анализ спека дает содержание  $K_2SiO_3$ —17%,  $K_2CO_3$ —12,8% и влажность 74,7%.

С целью определения возможности выделения поташа из силикатных растворов калия при различных температурах были исследованы пересыщенные растворы с исходными отношениями  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$ ,  $7:3$ ,  $1:1$ ,  $3:7$  и  $1:9$ . Раствор в количестве примерно 0,5 л устанавливался в водяной термостат, где поддерживалась температура 20, 40, 60 и 80° с точностью  $\pm 2^\circ$ .

Для растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$  наблюдается увеличение содержания  $K_2CO_3$  в растворе в интервале температур 20—80° на 155,25 г (табл. 3, рис. 3), соответственно происходит уменьшение содержания  $K_2SiO_3$  с 115,0 до 139,52 г/л, плотность растворов меняется закономерно. При отношении в исходном растворе

Таблица 3

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$   
при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	484	64	280	20	4	305	330	1,570	76,80	1,22	20,80	654,75	139,52
2	470	63	280	40	4	239	350	1,590	76,90	1,20	21,90	770,0	134,01
3	470	63	280	60	4	215	360	1,595	75,28	3,03	21,19	784,87	115,84
4	484	63	280	80	4	140	400	1,603	79,34	0,36	20,0	810,0	115,0

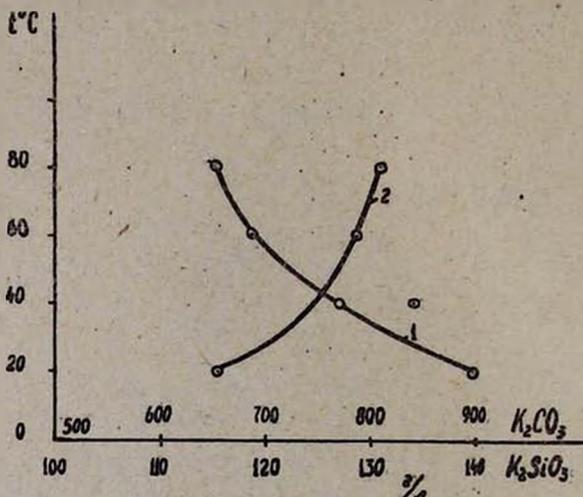


Рис. 3.

$K_2CO_3/K_2SiO_3=7:3$  (табл. 4, рис. 4) количество выделившегося  $K_2CO_3$  в интервале температур 20—80° несколько уменьшается (129,24 г). Кристаллизация идет однако нормально, и, как в первом случае, происходит осаждение поташа с содержанием воды, равным 1,5 молям.

Таблица 4

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$   
при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=7:3$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	360	180	220	20	4	289	285	1,625	73,80	5,19	20,95	448,3	436,48
2	360	180	220	40	4	223	320	1,633	72,23	5,65	21,00	485,0	398,3
3	360	177	220	60	4	224	315	1,634	74,61	3,58	20,50	503,8	387,48
4	360	180	220	80	4	186	350	1,660	75,80	2,94	19,57	577,54	376,57

Равновесные данные кристаллизации поташа из растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:1$  (табл. 5, рис. 5) показывают, что ранее описанная закономерность соблюдается и для этих растворов, содержание поташа сокращается с 288,19 до 189,7 г/л, т. е. на

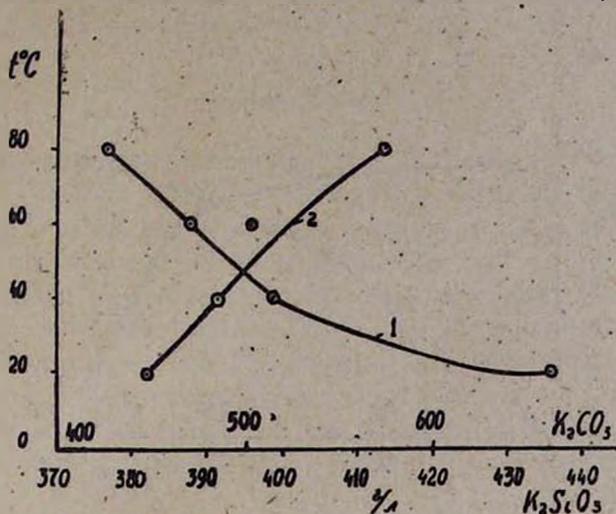


Рис. 4.

Таблица 5

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$  при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:1$

№№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в °С	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	255	317	185	20	4	330	235	1,725	61,46	14,63	23,91	189,7	784,4
2	255	317	185	40	4	260	280	1,715	63,26	11,23	22,30	199,67	773,50
3	255	317	185	60	4	241	290	1,717	67,98	9,98	21,60	232,0	762,40
4	555	317	185	80	4	234	290	1,713	60,95	14,87	23,68	288,19	653,57

98,49 г. Влажность осадка колеблется в пределах 21,6—23,91% (для сырого осадка), состав его отвечает  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . Характерной особенностью растворов с исходным отношением  $K_2CO_3/K_2SiO_3=3:7$  является то, что кристаллизация поташа значительно ухудшается (табл. 6), при 80° вообще кристаллизация не происходит. Из растворов с модулем  $K_2CO_3/K_2SiO_3=1:9$  выделение поташа практически невозможно. Таким образом, данные для политерм кристаллизации в интервале температур 20—80° хорошо совпадают с результатами, полученными для изотерм 0 и 20°, т. е. кристаллизация поташа с увеличением содержания метасиликата калия, начиная с определенной концентрации, прекращается. Следует также указать, что, по литературным данным [5], температурная зависимость растворимости поташа в воде очень небольшая: так, если при 0° она составляет 51,9%, то при 100° всего

60,9%, т. е. изменение температуры на  $100^\circ$  приводит к изменению концентрации всего на 9,0%. Это свойство растворов поташа сохраняется и в случае присутствия третьего компонента —  $K_2SiO_3$ . На основании полученных данных нами были построены изотермы кристал-

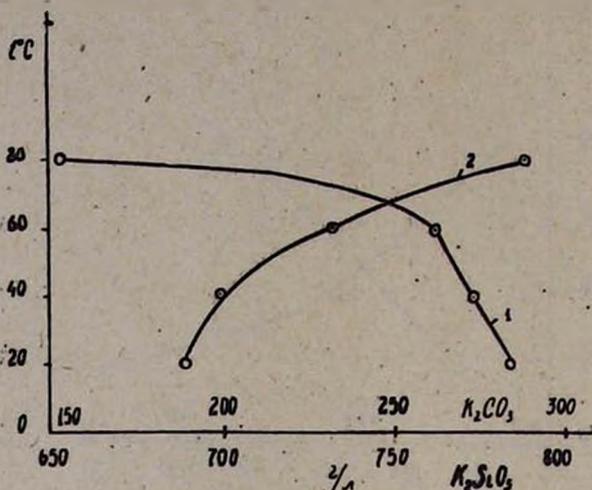


Рис. 5.

Таблица 6

Равновесные данные кристаллизации поташа системы  $K_2CO_3-K_2SiO_3-H_2O$  при  $K_2CO_3/K_2SiO_3=3:7$

№.№ опытов	Исходный раствор в г			Температура кристаллизации в $^\circ C$	Продолжительность кристаллизации в часах	Количество осадка в г	Количество фильтрата в мл	Плотность фильтрата	Анализ осадка в %			Анализ фильтрата в г/л	
	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	$H_2O$						$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$	влажность	$K_2CO_3$	$K_2SiO_3$
1	160	443	200	20	4	200	340	1,732	58,96	15,69	23,31	77,8	886,5
2	160	443	200	40	4	198	340	1,732	59,97	16,54	22,02	85,7	896,0
3	160	443	200	60	4	185	360		58,85	16,67	24,48	163,8	813,3
4	160	443	200	80	4	не осела							

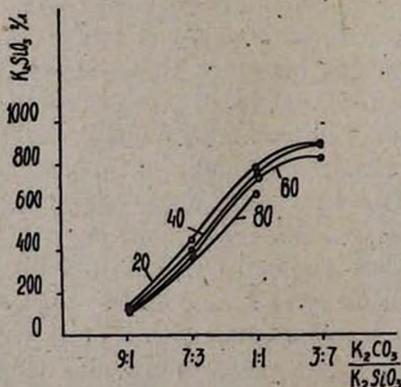


Рис. 6.

лизации ветви поташа для температур 20, 40, 60 и 80° (рис. 6); кривые почти параллельно располагаются одна под другой. Характерной особенностью проведенного исследования является отсутствие полей кристаллизации метасиликата калия, что хорошо совпадает с результатами ранее опубликованных нами работ.

### Выводы

Исследована изотерма растворимости системы  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20°. Показано, что: а) с увеличением концентрации метасиликата калия количество растворенного поташа уменьшается, б) в системе происходит осаждение только поташа состава  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ . Метасиликат калия не осаждается, т. е. на изотермах растворимости отсутствуют поля кристаллизации  $K_2SiO_3$ , в) при концентрации  $K_2SiO_3$  54,7—55% осаждение поташа прекращается, г) получены равновесные кривые (политермы) кристаллизации поташа для разных соотношений  $K_2CO_3/K_2SiO_3$  в исходном растворе, д) температурная зависимость растворения поташа в системе  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  небольшая.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 16 III 1963

Հ. Գ. Բաբայան, է. Ս. Սայաճյան, Ս. Պ. Գյուլնաջյան,  
է. Բ. Հովհաննիսյան և Ս. Ս. Ոսկանյան

## ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՇԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$ ՍԻՍԵՄՈՒՄ 0 ԵՎ 20°C-Ի ԴԵՊՔՈՒՄ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Լուծելիության իզոթերմը 0°-ում հատկանշական է բյուրեղացման մեկ դաշտի առկայությամբ, որը համապատասխանում է պոտաշի անջատմանը 1,5 մոլ ջրով: Կալիումի սիլիկատի կոնցենտրացիայի մեծացումը նպաստում է պոտաշի անջատմանը, որը և բացասաբար է ազդում նրա լուծելիության վրա: Այստեղ բացակայում է կալիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման դաշտը: Հավասարակշռության կորը 20°C-ի իզոթերմի համար զուգահեռ անցնում է 0°C-ի հետ, միայն մի փոքր թեքված է  $K_2CO_3$ -ի կողմը:

20°C-ի դեպքում նույնպես բացակայում է  $K_2SiO_3$ -ի նստեցման դաշտը:

Սիլիկատային լուծույթներից տարբեր ջերմաստիճաններում պոտաշի նստեցումը որոշելու նպատակով կատարվել են ուսումնասիրություններ  $K_2CO_3/K_2SiO_3=9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 1:9$  հարաբերությունների լուծույթներից և պարզվել է, որ 20—80°C-ի իզոթերմների տվյալները լավ համընկնում են 0 և 20°C իզոթերմների հետ, այսինքն՝ պոտաշի բյուրեղացումը կալիումի մետասիլիկատի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ, սկսած որոշակի կոնցենտրացիայից, դադարում է:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР ХН **13**, 95 (1959).
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР ХН **14**, 25 (1960).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема. Новосибирск, 1960, 185.
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян ЖПХ **34**, 2154 (1961).
5. S. Pichering, J. Chem. Soc. **83**, 899 (1893); R. Forerand, С. г. **149**, 719 (1909); G. Akerlof, O. Short, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1912 (1937); F. Holzl, Z. Elektrochem. **43**, 302 (1937).

М. А. Мубаяджян

## Исследование системы $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$ спектрофотометрическим методом

Возникновение желтой окраски при реакции в кислом растворе между солью шестивалентного молибдена и роданидом в отсутствие восстановителя описано в литературе [1].

Нами обнаружено, что молибден в виде вышеуказанного соединения желтого цвета хорошо экстрагируется этиловым эфиром. Это послужило основой для количественного отделения молибдена от рения при колориметрическом определении последнего [2,3,4].

Появление вышеуказанной окраски можно объяснить двумя причинами: либо частичным восстановлением молибдена роданидом и, следовательно, образованием роданидных комплексов пятивалентного молибдена, либо возникновением таковых же комплексов шестивалентного молибдена. В пользу последнего предположения можно привести ряд фактов, из которых наиболее важны следующие. При введении какого-либо восстановителя в раствор окраска последнего резко меняется, переходя от ярко-желтой в темно-красную (в обычно применяющихся для опытов по экстракции молибдена растворах содержалось порядка 100 мкг молибдена). При этом экстракция молибдена значительно ухудшается.

Наиболее интенсивно окрашенные роданидные комплексы пятивалентного молибдена, положенные в основу колориметрического определения последнего [5], изучены Бабко [6,7].

В настоящей статье описано изучение системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$  спектрофотометрическим методом и приведены спектры поглощения растворов роданидных комплексов пяти- и шестивалентного молибдена.

### Исследование системы $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$ методом изомолярных серий

Изучение системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$  методом изомолярных серий проводилось с 0,3 М растворами молибдата и роданида натрия. Во всех опытах соблюдался следующий порядок приливания реактивов: к раствору молибдата, предварительно введенному в 100 мл мерную колбу и разбавленному дистиллированной водой, прибавлялось 10 мл 10 н. серной кислоты, затем снова дистиллированная вода и в последнюю очередь необходимое количество раствора роданида. Содержимое мерной колбы доводилось до метки, тщательно перемешивалось, и через 3 минуты измерялась оптическая плотность полученного раствора

на фотоколориметре ФЭК-М с применением синего светофильтра и кюветы  $l=50$  мм. Холостые растворы готовились для каждого испытуемого раствора в отдельности и содержали те же концентрации кислоты и молибдата без роданида.

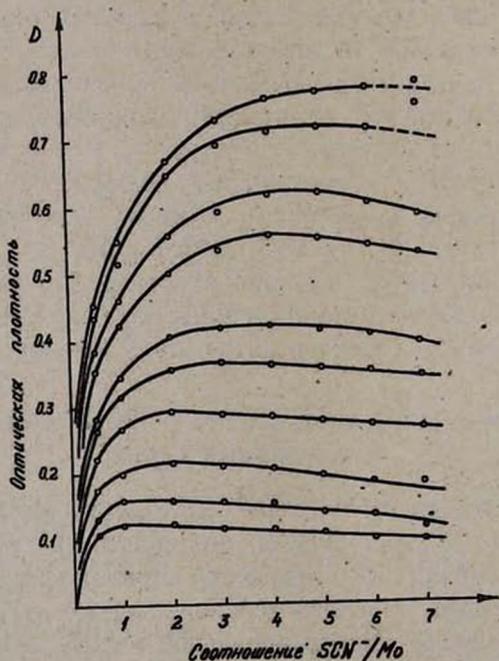
Результаты опытов по изомолярным сериям сведены в таблицу 1 и представлены на рисунке 1.

Таблица 1

Изомолярные серии системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -роданид

№ пп	Общее число мл обоих растворов*	Соотношение $\text{SCN}^-$ и $\text{Mo}$ и соответствующие им значения оптических плотностей							
		0,5:1	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1	7:1
1	12	0,108	0,121	0,121	0,113	0,113	0,107	0,096	0,095
2	15	0,130	0,158	0,157	0,154	0,150	0,138	0,130	0,122
3	20	0,174	0,198	0,213	0,208	0,201	0,191	0,181	0,180
4	28	0,223	0,265	0,291	0,288	0,284	0,276	0,269	0,265
5	36	0,263	0,315	0,355	0,365	0,360	0,355	0,350	0,342
6	42	0,281	0,344	0,405	0,418	0,419	0,413	0,406	0,393
7	56	0,353	0,423	0,500	0,534	0,555	0,550	0,540	0,528
8	64	0,382	0,460	0,556	0,590	0,617	0,618	0,604	0,585
9	78	0,433	0,515	0,646	0,690	0,710	0,717	0,715	0,750
10	84	0,451	0,549	0,667	0,728	0,760	0,770	0,775	0,783

\* Конечный объем во всех случаях доводился до 100 мл.

Рис. 1. Изомолярные серии  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - $\text{SCN}^-$ .

Дальнейшие исследования системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - $\text{SCN}^-$  проводились по методу серий с переменной концентрацией одного из компонентов. Б

таблице 2 приведены данные по серии с переменной концентрацией роданида и постоянной концентрацией молибдена. Для этих опытов в качестве постоянной концентрации молибдена бралось по 5 мл 0,3 М. раствора молибдата натрия.

Таблица 2  
Результаты опытов по серии с переменной концентрацией роданида

№№ пп	Взято 0,3 М. раствора $\text{SCN}^-$ в мл	Соотно- шение $\text{SCN}^-/\text{Mo}$	Оптиче- ская плотность D	№№ пп	Взято 0,3 М. раствора $\text{SCN}^-$ в мл	Соотно- шение $\text{SCN}^-/\text{Mo}$	Оптиче- ская плотность D
1	1,0	0,2	0,028	12	22,0	4,4	0,176
2	2,0	0,4	0,050	13	25,0	5,0	0,193
3	3,0	0,6	0,057	14	28,0	5,6	0,212
4	4,0	0,8	0,064	15	30,0	6,0	0,223
5	5,0	1,0	0,070	16	32,0	6,4	0,236
6	7,0	1,4	0,086	17	35,0	7,0	0,252
7	9,0	1,8	0,097	18	40,0	8,0	0,280
8	10,0	2,0	0,103	19	45,0	9,0	0,310
9	12,0	2,4	0,115	20	50,0	10,0	0,342
10	15,0	3,0	0,133	21	55,0	11,0	0,371
11	20,0	4,0	0,163	22	60,0	12,0	0,409

В таблице 3 приведены данные опытов по сериям с переменной концентрацией молибдена и постоянной концентрацией роданида.

На рисунке 2 представлены серии с переменной концентрацией как роданида, так и молибдена. На рисунке 3 показаны серии с переменной концентрацией роданида.

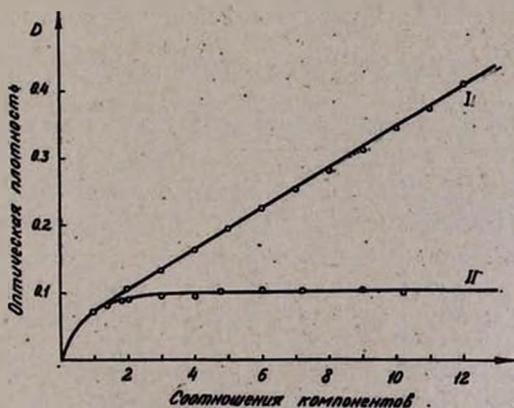


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора роданидного комплекса молибдена (VI) от концентрации: I — роданида, II — молибдена.

### Обсуждение результатов

Нижеприводимое обсуждение проводится согласно оптическому методу физико-химического анализа комплексных соединений в растворах по Бабко [7]. Наиболее важным для характеристики всей системы  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$  является существование простейшего комплекса

с соотношением родана к молибдену 1:1. Такой вывод вытекает из опытов по сериям с переменной концентрацией молибдена (табл. 3,

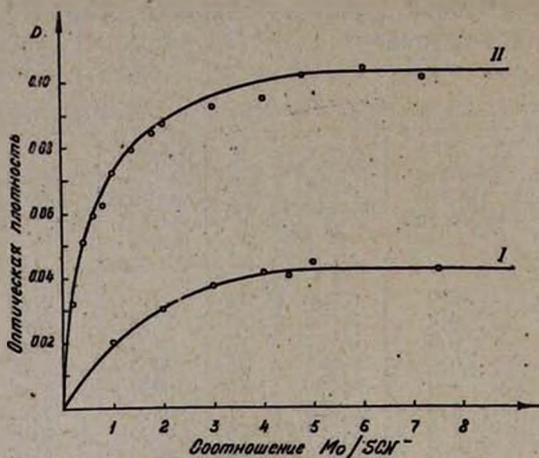


Рис. 3. Оптическая плотность растворов роданида молибдена (VI) при переменной концентрации молибдена: I — при постоянной концентрации роданида—2 мл 0,3 М. раствора в 100 мл; II—при постоянной концентрации роданида—5 мл 0,3 М. раствора в 100 мл.

рис. 3), в которых наблюдается повышение оптической плотности до соотношений  $Mo:SCN^- = 5:1$ . Выше указанных соотношений оптиче

Таблица 3  
Результаты опытов по сериям с переменной концентрацией молибдена

Постоянная концентрация роданида 5 мл 0,3 М. раствора				Постоянная концентрация роданида 2 мл 0,3 М. раствора			
№№ пп	Взято 0,3 М. раствора Мо в мл	Соотно- шение Мо/SCN <sup>-</sup>	Оптиче- ская плотность D	№№ пп	Взято 0,3 М. раствора Мо в мл	Соотно- шение Мо/SCN <sup>-</sup>	Оптиче- ская плотность D
1	1,0	0,2:1	0,032	1	2,0	1:1	0,020
2	2,0	0,4:1	0,051	2	4,0	2:1	0,030
3	3,0	0,6:1	0,059	3	6,0	3:1	0,037
4	4,0	0,8:1	0,062	4	8,0	4:1	0,041
5	5,0	1:1	0,072	5	9,0	4,5:1	0,040
6	7,0	1,4:1	0,079	6	10,0	5:1	0,044
7	9,0	1,8:1	0,084	7*	5,0	7,5:1	0,042
8	10,0	2:1	0,087	8	6,0	9:1	0,040
9	15,0	3:1	0,092	9	7,0	10,5:1	0,045
10	20,0	4:1	0,094	10	8,0	12:1	0,041
11*	8,0	4,8:1	0,101	11	10,0	15:1	0,052
12	10,0	6:1	0,103	12	12,0	18:1	0,040
13	12,0	7,2:1	0,100	13	14,0	21:1	0,042
14	15,0	9:1	0,102	14	17,0	25,5:1	0,039
15	17,0	10,2:1	0,099	15	20,0	30:1	0,042
16	25,0	15:1	0,102	16	25,0	37,5:1	0,041

\* В опытах, отмеченных звездочкой, и следующих за ними вместо 0,3 М. раствора применялся 0,9 М. раствор молибдена.

ская плотность остается величиной постоянной (в пределах точности измерений), несмотря на многократный избыток молибдена по отношению к роданиду. В этих условиях образование комплексов с соотношением родана к молибдену большим, чем 1:1, маловероятно. Кроме того, опыты, представленные в таблице 1 и на рисунке 1, указывают, что действительно при малых абсолютных концентрациях реагирующих веществ в системе образуются комплексы с соотношением 1:1. Простейшему комплексу, на основании формы существования шестивалентного молибдена в кислых растворах в виде молибденил-ионов  $\text{MoO}_2^{2+}$  [8] и числа координированных ионов родана, можно приписать строение  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})]^+$ .

При сопоставлении данных опытов по сериям с переменной концентрацией одного из компонентов (рис. 2) видно, что до соотношений 1:1 обе кривые хорошо совпадают друг с другом. Это указывает на то, что в рассматриваемом участке избыток молибдена влияет на оптическую плотность точно в такой же степени, как и избыток ионов родана. Это означает, что при этих условиях поглощающим свет комплексом действительно является группа  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})]^+$ .

Опыты по сериям с переменной концентрацией молибдена (табл. 3, рис. 3) дают возможность вычислить константы нестойкости комплекса 1:1. Действительно, в серии с постоянной концентрацией ионов родана 0,015 М. оптическая плотность  $D=0,102$  соответствует полному связыванию всего взятого родана в окрашенный комплекс, т. е. 0,015 М. концентрации комплекса. Отсюда, любому значению оптической плотности  $D=0 \div 0,102$  соответствует концентрация комплекса

$C_x = \frac{D_x}{0,102} \cdot 0,015$ . Как видно из рисунка 3, в пределах рассматриваемых

концентраций прямая пропорциональная зависимость между концентрацией комплекса (кривые 1 и 2) и оптической плотностью вполне соблюдается. Зная концентрацию комплекса, а также взятые для опыта исходные концентрации реагентов, можно рассчитать их свободные концентрации и на основании этих данных вычислить значение

константы нестойкости комплекса  $K_1 = \frac{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{SCN}^-]}{[\text{MoO}_2(\text{SCN})]^+}$  (индекс 1 означает, что данная константа есть константа первого комплекса с соотношением 1:1). Результаты вычислений  $K_1$  приведены в таблице 4.

Среднее значение  $K_1$ , по данным таблицы 4, составляет  $2,843 \cdot 10^{-3}$ . Округленно можно принять значение  $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ . Из выражения кон-

станты диссоциации  $K_1 = \frac{[\text{SCN}^-][\text{MoO}_2^{2+}]}{[\text{MoO}_2(\text{SCN})]^+}$  следует, что при концентрации несвязанного в комплекс молибдена, равной концентрации комплекса, концентрация свободных ионов родана численно равна значению  $K_1$ . Такое положение может иметь место при связывании в комплекс половины взятого количества молибдена.

Таблица 4

Значения константы  $K_1$ , вычисленные по данным таблицы 3При общей концентрации ионов родана (а также максимальной конц. комплекса) 0,015 моль/л (рис. 3, кривая II,  $D_0=0,102$ )

номера опытов табл. 3, по которым вычислялось $K_1$	общая концентрация Mo в моль/л	концентрация свободного молибдена $[MoO_2^{2+}]$ в моль/л	концентрация свободного роданида $[SCN^-]$ в моль/л	концентрация комплекса $[MoO_2(SCN)]^+$ в моль/л	Значения константы диссоциации $K_1$
4	0,012	0,0029	0,0059	0,0091	$1,88 \cdot 10^{-3}$
5	0,015	0,0044	0,0044	0,0106	$1,83 \cdot 10^{-3}$
6	0,021	0,00945	0,00345	0,01155	$2,81 \cdot 10^{-3}$
7	0,027	0,01465	0,00265	0,01235	$3,15 \cdot 10^{-3}$
8	0,030	0,0172	0,0022	0,0128	$2,96 \cdot 10^{-3}$
9	0,045	0,0315	0,0015	0,0135	$3,5 \cdot 10^{-3}$
10	0,060	0,0462	0,0012	0,0138	$4,02 \cdot 10^{-3}$

При общей концентрации ионов родана (а также максимальной концентрации комплекса) 0,006 моль/л (рис. 3, кривая I,  $D_0=0,042$ )

1	0,006	0,00314	0,00314	0,00286	$3,45 \cdot 10^{-3}$
2	0,012	0,00772	0,00172	0,00428	$3,1 \cdot 10^{-3}$
3	0,018	0,01272	0,00072	0,00528	$1,73 \cdot 10^{-3}$

Итак, при концентрации свободного роданида 0,003 моль/л половина всего взятого молибдена должна быть связана в комплекс. Отсюда вытекает, что при значительном избытке роданида оптическая плотность раствора должна возрасти в два раза по сравнению с той, которая имеется при 0,003 М. ее избытке. Однако, как показывает опыт (рис. 2, табл. 2), повышение концентрации роданида вызывает изменение оптической плотности не в два, а во много раз. Это обстоятельство наряду с опытами по изомолярным сериям (табл. 1, рис. 1) указывает на образование в системе кроме простейшего комплекса 1:1 более сложных комплексов с разными числами координированных ионов родана и более интенсивно окрашенных. Таким образом, в системе происходит ступенчатое комплексобразование и в определенных условиях образуются комплексы с соотношением  $SCN^- : Mo$  от 1:1 до 6:1, которым можно приписать строение  $[MoO_2(SCN)]^+$ ,  $[MoO_2(SCN)_2]$ ,  $[MoO_2(SCN)_3]^-$ ,  $[MoO_2(SCN)_4]^{2-}$ ,  $[MoO_2(SCN)_5]^{-3}$  и  $[MoO_2(SCN)_6]^{4-}$ . Существование последнего из приведенных комплексов, по данным таблицы 1 и рисунка 1, вырисовывается недостаточно четко. Причина этого заключается в том, что при большой концентрации роданида начинается восстановление молибдена, в силу чего произошло выпадение соответствующих экспериментальных точек.

Однако, исходя из того, что для молибдена координационное число 6 является характерным, можно предположить возможность существования и этого комплекса. Если известно значение хотя бы одной из констант нестойкости комплекса, то на основании представлений Магнуса—Косселя—Ходакова можно рассчитать приближенное значение других ступенчатых констант нестойкости комплекса [7]. Пользуясь данными таблицы 2 (§ 7) и методом расчета, приведенным в книге Бабко [7], находим, что для двухзарядного центрального иона  $\text{MoO}_2^{2+}$  и однозарядного координируемого иона  $\text{SCN}^-$  следует ожидать нижеследующую зависимость между отрицательными логарифмами ступенчатых констант диссоциации:  $\text{p}K_2=0,75\text{p}K_1$ ;  $\text{p}K_3=0,38\text{p}K_1$ ;  $\text{p}K_4=0,03\text{p}K_1$ .

Соответствующие вычисления приводят к следующим значениям других констант (принимая  $K_1=3 \cdot 10^{-3}$ ):  $K_2=1,29 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_3=1,1 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_4=8,4 \cdot 10^{-1}$ .

Значение  $K_4=8,4 \cdot 10^{-1}$  указывает, что образующиеся в системе комплексы  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$  примерно в десять раз менее прочны, чем роданидный комплекс пятивалентного молибдена  $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ , имеющий константу диссоциации  $K=8 \cdot 10^{-2}$  [7].

### Спектры поглощения роданидных комплексов молибдена

Данные, полученные при снятии спектров поглощения роданидных комплексов молибдена, подтверждают высказанное в начале статьи предположение, что желтая окраска, появляющаяся в результате реакции в кислом растворе между солью шестивалентного молибдена и роданидом в отсутствие восстановителя, объясняется образованием роданидных комплексов шестивалентного молибдена.

В нижеописываемых экспериментах получение окрашенных растворов проводилось в 100 мл мерных колбах. К необходимому количеству раствора молибдена прибавлялось немного дистиллированной воды, затем 10 мл 10 н. серной кислоты, снова вода и под конец раствор роданида и восстановителя в случае необходимости. Раствор в мерной колбе доводился до метки водой и после тщательного перемешивания переносился в кювету для измерения оптической плотности. Холостые растворы готовились в таком же порядке, как и испытуемые, за исключением прибавления к ним раствора роданида. Измерения в ультрафиолетовой области спектра до длин волн 380 мкм проводились в кварцевых 1 см кюветах на спектрофотометре СФ-4, а в видимой части спектра до инфракрасной в 1 см стеклянных кюветах на спектрофотометре СФ-5\*.

Во избежание возможных ошибок, связанных с влиянием природы восстановителя на спектр поглощения комплексов пятивалентного мо-

\* Снятие спектров поглощения производилось совместно с оператором спектрофотометров Э. О. Ажанджяном.

либдена, применялись такие восстановители, как хлористое олово, тиомочевина, меркуроперхлорат [9], роданид и треххлористый титан. Полученные при этом кривые тождественно совпадают друг с другом.

Светопропускание комплексов шестивалентного молибдена необходимо было изучать на растворах, в которых исключалась всякая возможность восстановления молибдена. В случае восстановления оптическая плотность растворов непрерывно возрастает, что указывает на постепенный переход шестивалентного молибдена в пятивалентный. В вышеописанных опытах по изомолярным сериям было замечено, что окрашенные растворы, содержащие малые концентрации роданида и молибдена, сохраняют постоянной свою оптическую плотность в течение 15—20 суток. Поэтому в данном случае были применены изомолярные смеси 0,1 М. растворов роданида и молибдата натрия. Характерные для светопропускания кривые, соответствующие обоим вышеуказанным случаям (т. е. в присутствии и отсутствии восстановителя), для лучшего их сопоставления приведены на одном и том же рисунке 4. Кривая I (рис. 4) снята для раствора, содержащего 1,5 мг

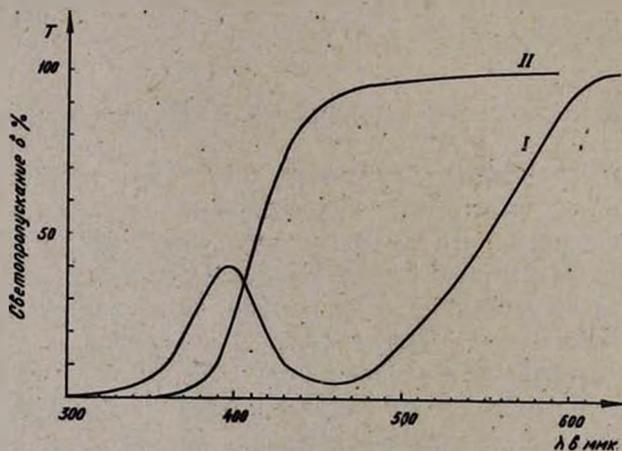


Рис. 4. Зависимость светопропускания от длины волны для растворов роданидных комплексов молибдена: I—светопропускание комплексов пятивалентного молибдена; II—светопропускание комплексов шестивалентного молибдена.

молибдена, восстановленного раствором меркуроперхлората с титром 9,2 мг/мл молибдена в присутствии 10 мл 40%-ного раствора роданида натрия. Кривая II на том же рисунке получена для раствора, содержащего 10 мл 0,1 М. раствора молибдата аммония и 60 мл 0,1 М. раствора роданида аммония. Светопропускание последнего раствора проверялось также на пятый и десятый дни после его приготовления. Полученные при этом кривые в точности совпадают с кривой II рисунка 4.

Как видно из рисунка 4, полученные кривые настолько сильно отличаются друг от друга, что появление окраски при смешивании

растворов шестивалентного молибдена, кислоты и роданида в отсутствии восстановителя ни в коей мере не может быть объяснено частичным восстановлением молибдена и, следовательно, образованием роданидных комплексов пентавалентного молибдена.

Однако роданид все же восстанавливает молибден, но восстановление происходит в значительно более концентрированных по роданиду растворах\*, чем тот раствор, по которому снята кривая II рисунка 4. Этот раствор имел концентрацию роданида 0,06 моль/л. Как уже указывалось, восстановление становится заметным по изменению интенсивности окраски и переходу ее от ярко-желтой в оранжево-желтую, а затем красную. Чтобы окончательно решить вопрос о различии соединений, составляющих основу желтой и красной окрасок молибден-роданидных комплексов, нами были сняты кривые светопропускания желтого и красного растворов, обладающих приблизительно одинаковой оптической плотностью в области длин волн, максимально поглощаемых комплексами пентавалентного молибдена. Идея этого опыта основывалась на том, что если комплексов шестивалентного молибдена не существует вообще и окраска растворов объясняется только появлением комплексов пентавалентного молибдена, то растворы, обладающие примерно одинаковой оптической плотностью, должны иметь совпадающие друг с другом кривые светопропускания.

Приведенные на рисунке 5 кривые, относящиеся к описываемому опыту, показывают, насколько отличаются друг от друга спектры поглощения роданидных комплексов молибдена, полученных в присутствии и отсутствии восстановителя. Тем не менее в растворе комплексов шестивалентного молибдена происходило частичное восстановление молибдена роданидом. Так, за 2 часа, в течение которых производилось

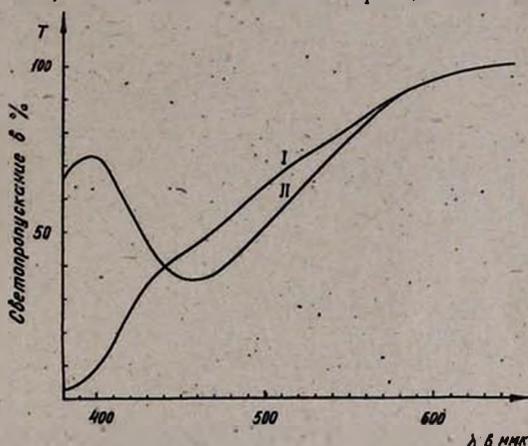


Рис. 5. Светопропускание растворов роданидных комплексов пентавалентного и шестивалентного молибдена, обладающих приблизительно одинаковой оптической плотностью в области длин волн 420—480 ммк: I—светопропускание растворов комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ; кривая получена для раствора, содержащего 4,0 мг молибдена и 4 мл 50%-ного раствора роданида аммония; II—светопропускание комплексов  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ; раствор содержал 0,4 мг молибдена, восстановленных тиомочевинной.

\* В статье идет речь только о 1 н. по серной кислоте растворах, при более высоких концентрациях кислоты восстановление начинается и при малых концентрациях роданида по сравнению с концентрацией, необходимой для этого в 1 н. по кислоте растворах.

снятие кривой (кривая I, рис. 5), оптическая плотность раствора возросла при длине волны  $\lambda=390$  м.м.к с 1,33 до 1,42, т. е. на  $1,42-1,33=0,09$ . Это обстоятельство дает возможность ориентировочного подсчета количества восстановившегося в этом растворе молибдена. Подсчет показывает, что в 1 н. растворе серной кислоты в присутствии 4 мл 50%-ного раствора роданида аммония ( $\sim 0,34$  моль/л) за 2 часа восстановилось около 6–6,5% содержащегося в растворе шестивалентного молибдена. Это обстоятельство нашло свое отражение и в полученной кривой (кривая I, рис. 5) светопропускания этого раствора, которая несколько отличается от кривой светопропускания комплексов шестивалентного молибдена в растворе, где не происходило восстановление молибдена роданидом (кривая II, рис. 4).

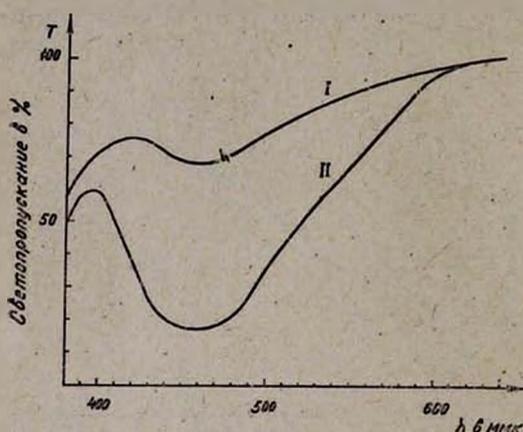


Рис. 6. Опыт по применению роданида в качестве восстановителя: I—светопропускание раствора сейчас же после смешивания реактивов. II—светопропускание того же раствора на следующий день.

Большой интерес с точки зрения поставленной нами задачи имеет опыт, в котором в качестве восстановителя применен роданид. В этом опыте 0,8 мг молибдена восстанавливалось 10 мл 40%-ного раствора роданида аммония. Показанные на рисунке 6 кривые представляют светопропускание указанного раствора с той разницей, что кривая I снималась сейчас же после получения окрашенного раствора, а кривая II на следующий день. Кривая I представляет нечто среднее между кривыми светопропускания комплексов пятивалентного и шестивалентного молибдена. При этом она более подобна кривым светопропускания комплексов пятивалентного молибдена. Это указывает на то, что в процессе измерений, длившихся 15 минут с момента получения окрашенного раствора, в нем произошло восстановление значительной части молибдена. Кривая II, полученная на второй день, весьма характерна для комплексов пятивалентного молибдена\*.

На основании вышеприведенных данных по спектрам поглощения роданидных комплексов молибдена можно прийти к заключению, что в определенных пределах концентраций кислоты и роданида в растворах существуют роданидные комплексы шестивалентного молибдена.

Восстановление молибдена в 1 н. по серной кислоте растворе роданидом начинается примерно с 0,3 М. концентрации последнего. В

\* На основании восстановления молибдена роданидом существуют методы колориметрического определения молибдена. Это направление разрабатывается Резник и Ганабург [10].

ряде случаев окрашенные растворы молибден-роданидных комплексов, полученные либо в отсутствие восстановителя, либо в его присутствии, но в недостаточном количестве, могут состоять из смесей комплексов пятивалентного и шестивалентного молибдена.

### В ы в о д ы

1. Изучена система  $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$  методом изомолярных серий и методом сдвига равновесий. При этом установлено, что в системе происходит ступенчатое комплексообразование и образуются комплексы с различными соотношениями  $\text{SCN}^- : \text{Mo}$ .

2. Вычислены константы нестойкости первых четырех комплексов шестивалентного молибдена.

3. Сняты спектры поглощения водных растворов роданидных комплексов пятивалентного молибдена, роданидных комплексов шестивалентного молибдена и растворов их смесей.

4. Показано, что в 1 н. растворах серной кислоты шестивалентный молибден может медленно восстанавливаться до пятивалентного роданидом при примерно 0,3 М. концентрации последнего.

Научно-исследовательский  
горно-металлургический институт (НИГМИ)  
СНХ АрмССР

Поступило 10 XII 1962

Մ. Ա. Մուրադյան

## $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$ ՄԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՍԵՏՐԻԿ ՄԵՓՈԴՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

$\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{SCN}^-$  սխտեման ուսումնասիրված է իզոմոլյար սերիաների հղանակով:

Հետազոտութիւնները ցույց տվեցին, որ այդ սխտեմում գոյանում են վեց կոմպլեքսներ, որոնցում  $\text{SCN}^-$ -ի հարաբերութիւնը  $\text{MoO}_2^{2+}$ -ին համապատասխանում է 1:1-ից մինչև 6:1:

Գտնված են առաջին չորս կոմպլեքսների դիսոցման կոնստանտները  $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$  և  $K_4 = 8,4 \cdot 10^{-1}$ :

Հանված են մոլիբդենի հինգ և վեցարժեք ոռդանական կոմպլեքսների ջրալին լուծույթների և այդ լուծույթների խառնուրդների կլանման սպեկտրները:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Блок, Качественный химический анализ. Госхимиздат, Москва, 1952, 470.
2. V. Patrovsky, Chem. Listy 51 (81), 1295 (1957).
3. М. А. Мубаяджян, Сб. научных трудов НИГМИ 1, 185 (1960).

4. М. А. Мубаяджян, С. Н. Наджарян, А. М. Саркисян, Сб. научных трудов НИГМИ 2, 267 (1961).
5. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, Москва, 1951, 188.
6. А. К. Бабко, ЖНХ 17, 642 (1947).
7. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. АН УкрССР, Киев, 1955, 167.
8. Ю. В. Морачевский, Л. И. Лебедева, ЖНХ 5, 10, 2238 (1960).
9. В. М. Тараян, Меркуроредуктометрия. ЕГУ, Ереван, 1958, 133.
10. Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, В. В. Сачко, Зав. лаб. 28, 3, 277 (1962).

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян и Г. М. Беляева

## Получение гексильовых спиртов

Высшие алифатические спирты, в том числе и гексильовый спирт, получают все большее значение в производстве пластических масс для получения на их основе высококачественных эфирных пластификаторов.

Один из способов получения гексильового спирта заключается в том, что смесь метилового и этилового спиртов и водорода нагревается при 200—350° и 1—30 атм. над окисью магния (катализатор), активированной небольшими количествами окислов алюминия и меди. В результате образуется смесь пропилового, бутилового, гексильового и высших алифатических спиртов [1].

Смесь алифатических спиртов с прямой цепью, содержащих от 3 до 50 углеродных атомов, получается при нагревании смеси СО и Н<sub>2</sub> при 175—225° и свыше 200 атм. (чаще 500—700 атм.) в среде спирта или воды над твердым катализатором (рутиний, карбонил или окись рутиния) [2].

Нагревание этилового спирта в автоклаве до 300° и при соответствующем давлении в присутствии меди и окиси кальция приводит к образованию смеси бутилового, гексильового и октилового спиртов [3].

В поле высокого напряжения олефины с водой образуют высшие первичные спирты и альдегиды. Так, при пропускании смеси этилена, воды и водорода через стеклянный озонатор, нагретый до 80—85° и имеющий разность потенциалов в 20000 вольт, получается смесь, в которой молярная доля гексильового спирта составляет 2% [4].

Исходными материалами для получения гексильового спирта могут служить также гексилламин, гексилнитрат, амилат натрия, капроновая кислота, капроновый альдегид и их производные [5—11].

Препаративное значение может иметь способ получения смеси гексильовых спиртов из бромистого бутила и окиси этилена [12].

Смесь бутилового и гексильового спиртов получают пропусканием смеси этилового спирта и водорода при 350—370° и 100 атм. через катализатор CuO—CrO—MgO [13].

Первые данные о получении смеси первичного и вторичного гексильовых спиртов опубликованы Назаровым и сотрудниками. Работа ими проводилась с целью выявления диеновой перегруппировки при омылении дихлоргексадиена [14].

Как следует из вышесказанного, пока не имеется более или менее подходящего для технических целей способа получения n-гексильового спирта.

Поэтому мы задались целью разработать такой способ, техническое осуществление которого не было бы связано со значительными трудностями.

Подходящим исходным материалом для этой цели может служить дивинилацетилен—многоатомный побочный продукт производства вирилацетилена, который пока не имеет достаточно квалифицированного применения.

*п*-Гексильовый спирт из дивинилацетилена получается нами в три стадии: дивинилацетилен гидрохлорируется с получением дихлоргексадиена, последний щелочным омылением превращается в хлоргексадиенол [15]; наконец, гидрирование последнего при 2—10 атм. и 25—50° в присутствии скелетного никелевого катализатора приводит к образованию гексильовых спиртов.

Первые две стадии процесса [15—17] изучены достаточно подробно и проведены на укрупненных установках.

Третья стадия процесса, т. е. получение гексильового спирта, проводилась лишь в связи с установлением строения хлоргексадиенола [18]. Однако на основании результатов, приведенных в данной работе, установлено, что исходный хлоргексадиенол представляет собой смесь первичного и вторичного хлорспиртов.

Процесс гидрирования хлоргексадиенола можно проводить как в метаноле, так и в гексаноле в присутствии эквимолекулярного количества щелочи, необходимой для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода.

В настоящей статье излагаются результаты исследования по разработке оптимальных условий гидрирования хлоргексадиенола в гексильовый спирт.

### Экспериментальная часть

Необходимые количества хлоргексадиенола получены по описанному в литературе способу [15—17].

Опыты по гидрированию хлоргексадиенола проводились в 1 л автоклаве, снабженном механической мешалкой, рубашкой и термометром, в среде метилового или гексильового спирта. Реакция считалась законченной, когда прекращалось поглощение водорода. Реакционная смесь отфильтровывалась от катализатора и образующегося при реакции хлористого натрия и исследовалась.

Первая серия опытов по гидрированию хлоргексадиенола проводилась с целью определения зависимости выхода продукта от продолжительности реакции. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Выход гексанола достигает максимума (94,2%) через 50 минут, когда процесс ведется при 25° и 10 атм. Во второй серии опытов изучалось влияние соотношения хлоргексадиенол—растворитель. В качестве растворителей были использованы метанол и гексанол. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1

Зависимость выхода продукта от времени

Давление в атм.	Продолжительность гидрирования в минутах при 25°	Количество полученного гексанола в г	Выход в % от теоретического количества
10	10	21,6	21,2
10	20	26,8	26,3
10	30	49,4	48,5
10	40	72,8	71,4
10	50	96,1	94,2
10	60	96,1	94,2

Таблица 2

Зависимость выхода продукта от соотношения хлоргексадиенол—растворитель

Давление в атм.	Продолжительность гидрирования в минутах в среде		Соотношение среды и хлоргексадиенола при 25°	Выход в % от теорет. кол-ва в среде		К-во полученного гексанола в среде	
	гексанола	метанола		гексанола	метанола	гексанола	метанола
10	80	90	1:1	94,1	92,0	95,9	93,8
10	80	90	1:1,5	94,1	92,0	95,9	93,8
10	80	90	1:2	94,2	92,2	96,1	94,0

Полученные результаты показывают, что изменение соотношения хлоргексадиенол—растворитель в пределах от 1:1 до 1:2 не оказывает какого-либо влияния на выход продукта реакции. Однако при соотношении большем 1:1 возникают трудности при растворении едкого натра в реакционной смеси, а наличие твердой щелочи в смеси вызывает осмоление хлоргексадиенола, что приводит к снижению выхода гексанола.

Скорость гидрирования хлоргексадиенола при прочих равных условиях не зависит от природы растворителя. Поэтому целесообразно, во избежание включения в систему нового компонента, использовать в качестве растворителя гексанол, т. е. продукт реакции.

Третья серия опытов проводилась с целью определения выхода продукта реакции в зависимости от давления и температуры системы. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость выхода продукта реакции от давления и температуры

Давление в атм.	Т. в °С	Продолжительность гидрирования в минутах	Кол-во полученного гексанола в г	Выход в % от теорет. кол-ва
1	25	50	25,8	25,3
4	25	50	51,2	50,2
10	25	50	96,1	94,2
1	40	35	16,0	15,7
4	40	35	35,8	35,1
10	40	35	76,6	75,1
1	50	30	6,3	6,2
4	50	30	22,6	22,2
10	50	30	51,2	50,2

Полученные данные показывают, что повышение температуры приводит к снижению выхода продукта, что объясняется способностью хлоргексадиенола к полимеризации. Во время гидрирования хлоргексадиенола одновременно идет и полимеризация исходного продукта.

С повышением температуры процесса увеличивается скорость полимеризации и снижается выход продукта. Так, например, при 25, 40 и 50° и 10 атм. выход продукта составляет соответственно 92,2; 72,4 и 48,9%.

Таким образом, при повышении температуры от 25 до 50° выход продукта снижается почти в два раза.

Увеличение же давления системы приводит к ускорению процесса гидрирования. Так, изменение давления от 1 до 10 атм. приводит к увеличению выхода гексанола почти в 4 раза.

При гидрировании хлоргексадиенола в среде гексанола во всех опытах получается катализатор, состоящий из первичного (75—76%) и вторичного (24—25%) гексильных спиртов, указанный же в таблице несколько заниженный выход (приблизительно 94%) является следствием небольших механических потерь, имеющих место при перегонке.

Полученный первичный гексильный спирт имел следующие константы: т. кип. 153—154° при 680 мм,  $d_4^{20}$  0,8205,  $n_D^{20}$  1,4132 (по литературным данным [19], т. кип. 157—157,5° при 755 мм,  $d_4^{20}$  0,8204,  $n_D^{20}$  1,4132), а вторичный гексильный спирт—т. кип. 134—134,5° при 680 мм,  $d_4^{20}$  0,8182,  $n_D^{20}$  1,4133 (по литературным данным [20], т. кип. 137—138° при 760 мм,  $d_4^{16,8}$  0,8179,  $n_D^{20}$  1,4135).

## В ы в о д ы

1. Гидрированием хлоргексадиенола в присутствии скелетного никелевого катализатора получены первичный и вторичный гексильные спирты.

2. Изучена зависимость процесса гидрирования хлоргексадиенола от давления, температуры процесса, а также от среды гидрирования.

3. Оптимальными условиями процесса получения *n*-гексильных спиртов из хлоргексадиенола являются:

а) Среда гидрирования—гексанол, при соотношении хлоргексадиенол—гексанол 1:1; б) давление процесса 10 атм.; в) температура процесса 25°; г) катализатор гидрирования скелетный никелевый, % от веса исходного продукта.

Лаборатория полимеризационных процессов  
Армнихимпроекта

Поступило 9 III 1963.

Ս. Ն. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ս. Պ. Էֆենկյան և Գ. Մ. Բեկյան

## ՀԵՔՍԻԼ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հոդվածում արվում է հեքսիլ սպիրտների ստացումը քլորհեքսադիենոլի հիդրոլիզից:

Քլորհեքսադիենոլի հիդրոլիզ կարելի է տանել ինչպես մեթիլ, նուրբացնող և հեքսիլ սպիրտի միջավայրում հիմքի էկվիմոլիկուլյար քանակության ներկայությամբ, որն իրեն է կապում ռեակցիայի հետևանքով անջատված քլորաջրածինը:

Ցուլց է արված, որ քլորհեքսադիենոլի հիդրոլիզի արագությունը կախված չէ միջավայրի բնույթից և օպտիմալ պայմանների ժամանակ (ճնշումը—10 ատմ., ջերմաստիճանը—25°C, կատալիզատորը —1% կմախքային նիկել) ստացվում է կատալիզատ, որը բաղկացած է առաջնային (75—76%) և երկրորդային (24—25%) n-հեքսիլ սպիրտներից:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

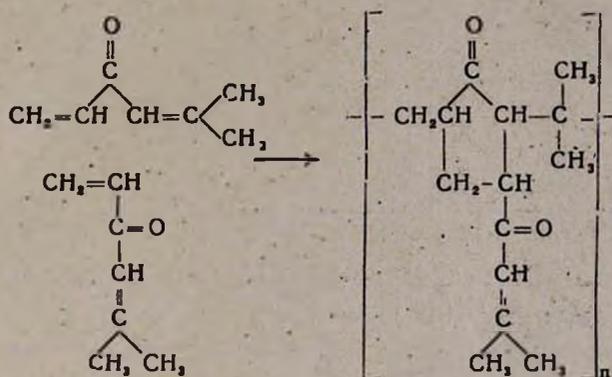
1. Герм. пат. 674,751 (1939) [С. А. 33, 687 (1939)].
2. В. М. Howk, G. F. Hager, Пат. США 2,549,470 (1951) [С. А. 45, 854 (1951)].
3. М. Steinshneider, W. Ziroff, Герм. пат. 637,909 (1936) [С. А. 31; 5377 (1937)].
4. Англ. пат. 695,076 (1953) [С. А. 49, 11682 (1955)].
5. Henry, Bull. sci. acad. roy Belg. 158, 77 (1905) [2, 214 (1905)].
6. Chablay, С. г. 158, 1020 (1913).
7. Frenzel, Ber. 18, 744 (1883).
8. L. P. Kuhn, Пат. США 2,768,209, (1956) [С. А. 51, 5832 (1957)].
9. A. A. Morton, F. Fallwell, J. Am. Chem. Soc. 60, 1429 (1938) [С. А. 32, 5808 (1938)].
10. Vanveaulf, Blanc, С. г. 138, 149 (1904).
11. Lieben, Janesek, Lieb. Ann. 187, 135 (1913).
12. D. L. Cottle, W. C. Hollyday, J. Org. Chem. 12, 510 (1947).
13. K. Komatsu, Repts Govt, Chem. Ind. Research. Inst. 48, 229 (1951) [С. А. 48, 8606 (1952)].
14. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Ф. Рябченко, Сб. статей по общей химии 2, 917 (1953).
15. А. Е. Акоюн, ЖПХ 27, 639 (1954).
16. А. Е. Акоюн, Ж. А. Косоян, ЖПХ 32, 1595 (1959).
17. А. Е. Акоюн, ЖПХ 27, 645 (1954).
18. А. Е. Акоюн, Е. Х. Хачатрян, ЖПХ 30, 612 (1957).
19. Словарь орг. соединений 2, 187 (1949).
20. Словарь орг. соединений 2, 636 (1949).

М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян и С. Г. Мацюян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXIV. Изучение совместной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином

В одном из сообщений было показано, что при радикальной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона происходит циклизация с одновременным участием двух молекул мономера с образованием циклопентановых колец в главной цепи полимера [1]:



Представляло интерес изучение поведения замещенных дивинилкетонов в реакциях сополимеризации с виниловыми мономерами. В настоящей работе исследована возможность циклической сополимеризации пропенилизопропенилкетона ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)$ , ПИК)

и винилизобутирилкетона ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)$ , ВИК) с акрилонитрилом (АН), хлористым винилиденом (ХВ) и 2-метил-5-винилпиридином (МВП).

Изучение совместной полимеризации этих систем, за исключением сополимеризации с участием АН, проводили в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от общего количества мономеров) при 80°. В случае системы ПИК—АН и ВИК—АН для предотвращения «грехмерной полимеризации»\* сополимеризация осуществлялась в диметилформамиде.

\* При сополимеризации в блоке происходит структурирование с образованием нерастворимого сополимера.

Для количественной оценки способности указанных пар к сополимеризации были определены относительные активности мономеров. С этой целью полимеризацию проводили до степени превращения, равной в среднем 10–20%. Состав сополимеров вычисляли по содержанию хлора и азота. Полученные сополимеры всех составов представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, ацетоне, хлороформе. С помощью измерения удельной вязкости нами было изучено влияние состава мономеров в исходной смеси на величину макромолекул образовавшегося сополимера.

В таблицах 1–6 приведены данные о сополимеризации ПИК и ВИК с тремя виниловыми мономерами, необходимые для расчета констант сополимеризации  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . На основании результатов анализа построены графики состава сополимеров ПИК с ХВ, МВП и АН (рис. 1а, б, в) и ВИК с ХВ, МВП и АН (рис. 2а, б, в). Константы сополимеризации определены графически по общему интегральному уравнению

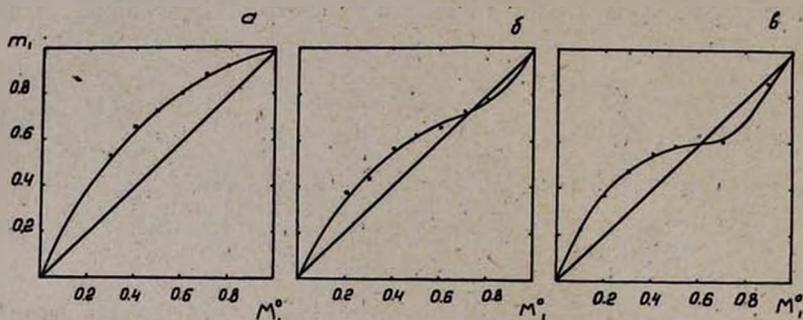


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси.  $m_1$  — молярная доля ПИК в сополимере;  $M_1^0$  — молярная доля ПИК в смеси мономеров; а — ПИК—ХВ, б — ПИК—МВП, в — ПИК—АН.

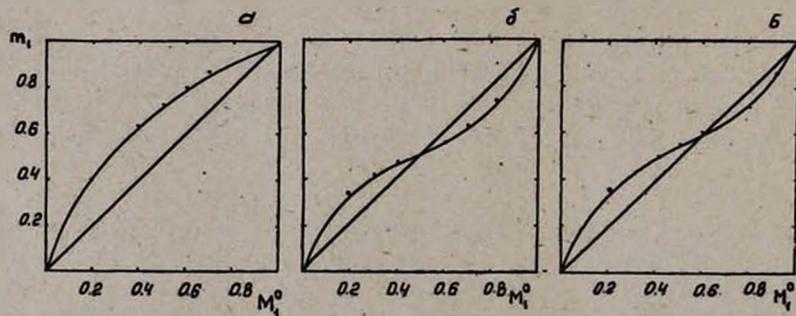


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси.  $m_1$  — молярная доля ВИК в сополимере;  $M_1^0$  — молярная доля ВИК в смеси мономеров; а — ВИК—ХВ, б — ВИК—МВП, в — ВИК—АН.

состава Майо и Льюиса [2]. Эффект чередования мономеров в сополимере определяется, как известно, произведением констант полимеризации  $\gamma_1 \cdot \gamma_2$ , а относительная реакционная способность исследуемых диеновых компонентов по отношению к радикалу виниловых мономер-

Таблица 1

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона ( $M_1$ ) с хлористым винилиденом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		ПИК	ХВ	
0,0399	0,00989	60	16,28	0,03253	0,00924	5,305	91,86	8,14	0,066
0,0349	0,0149	75	15,25	0,02973	0,01369	7,69	88,26	11,74	0,054
0,0299	0,01989	65	13,77	0,02452	0,01836	13,095	80,19	19,81	0,039
0,0249	0,02489	100	16,43	0,01906	0,02275	17,905	73,15	26,85	0,038
0,01950	0,02989	70	9,45	0,01688	0,02835	22,73	66,19	33,81	—
0,0149	0,03489	110	11,90	0,01195	0,03226	32,20	52,88	47,12	—

Таблица 2

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона ( $M_1$ ) с 2-метил-5-винилпиридином ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
$M_1$	$M_1$			$M_1$	$M_2$		ПИК	МВП	
0,00786	0,00196	30	14,86	0,00671	0,00166	2,615	79,08	20,92	0,086
0,00691	0,00294	20	15,22	0,00581	0,00254	3,36	72,98	27,02	—
0,00595	0,00394	20	17,32	0,00481	0,00336	4,205	65,99	34,01	0,104
0,00483	0,00497	20	18,09	0,00372	0,00428	4,69	61,95	38,05	—
0,00393	0,00593	20	17,20	0,00306	0,00528	5,30	56,84	43,16	0,116
0,00293	0,00693	20	15,22	0,00229	0,00606	6,99	42,4	57,6	—
0,00196	0,00791	20	14,13	0,001404	0,00702	7,60	37,14	62,86	0,122

Таблица 3

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров*, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в ацетоне
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		ПИК	АН	
0,0449	0,0048	70	18,10	0,03685	0,00363	1,735	87,26	12,74	—
0,0350	0,0150	105	29,20	0,02559	0,00889	5,83	60,68	39,32	0,065
0,0250	0,0249	150	25,07	0,01798	0,02017	6,58	59,19	40,81	—
0,0200	0,0300	105	29,50	0,01271	0,02398	7,52	54,74	45,26	0,068
0,0150	0,0350	55	13,30	0,01227	0,03184	9,40	46,56	53,44	0,109
0,0100	0,0400	55	16,50	0,00775	0,03460	14,13	37,52	62,48	—
0,0050	0,0449	50	29,50	0,002016	0,03482	16,29	22,73	77,27	0,117

\* Во всех случаях исходная смесь мономеров разбавлялась 5 мл очищенного диметилформамида.

Таблица 4

Сополимеризация винилизобутилкетона ( $M_1$ ) с хлористым винилиденом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		ВИК	ХВ	
0,02122	0,00847	15	10,36	0,018606	0,008064	8,80	86,56	13,44	0,086
0,01807	0,0114	25	14,19	0,01479	0,0106	12,80	80,60	19,40	0,070
0,0149	0,01404	45	17,56	0,01127	0,01275	17,30	73,99	26,01	—
0,01207	0,01718	55	16,7	0,009045	0,01546	24,50	63,64	36,36	0,058
0,01598	0,0230	165	13,8	0,0044	0,0207	41,45	40,27	59,73	0,041

Таблица 5

Сополимеризация винилизобутилкетона ( $M_1$ ) с 2-метил-5-винилпиридином ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		ВИК	МВП	
0,00797	0,00201	5	8,30	0,00733	0,00181	2,93	76,71	23,29	—
0,00698	0,00299	5	7,10	0,00653	0,00273	4,56	63,04	36,96	0,433
0,00604	0,00401	5	6,70	0,00565	0,00372	5,21	57,58	42,42	0,377
0,00402	0,00605	8	6,30	0,00371	0,00571	6,41	47,37	52,63	—
0,00302	0,00699	13	11,20	0,00254	0,00633	7,02	42,13	57,87	0,251
0,00198	0,00880	13	7,40	0,00173	0,00749	8,06	33,07	66,93	—

Таблица 6

Сополимеризация винилизобутилкетона ( $M_1$ ) с акрилонитрилом ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, моли*		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в ацетоне
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		ВИК	АН	
0,0269	0,00281	25	20,80	0,02142	0,00195	1,85	86,43	13,57	0,102
0,02364	0,006061	20	13,90	0,0051	0,00484	4,16	71,99	28,01	0,098
0,0178	0,0118	30	12,70	0,01554	0,01039	6,31	60,49	39,51	0,085
0,0149	0,01479	25	11,34	0,01311	0,01333	7,45	55,10	44,90	—
0,0118	0,0175	35	14,90	0,00383	0,01550	9,41	49,14	50,86	—
0,00597	0,02353	35	18,40	0,00425	0,02048	12,14	36,10	63,90	0,062

\* Во всех случаях исходная смесь мономеров разбавлялась 5 мл очищенного диметилформамида.

ров соотношением 1/2. Принимая для виниловых мономеров известные значения факторов активности  $Q_2$  и  $e_2$ , на основе найденных значений  $r_1$  и  $r_2$  из уравнения Алфрея и Прайса [2] были определены удельная активность  $Q_1$  и полярность радикала  $e_1$  для диенонов. Все полученные данные приведены в таблице 7.

Таблица 7

Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , удельная активность ( $Q_1$ ) и полярность ( $e_1$ ) исследуемых мономеров

Мономер $M_1$	Мономер $M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$\frac{1}{r_1}$	$e_1$	$Q_1$
ПИК	ХВ	2,45 ± 0,1	0,18 ± 0,02	0,441	0,40	-0,29	0,44
ПИК	МВП	0,90 ± 0,1	0,40 ± 0,04	0,360	1,11	-0,09	0,62
ПИК	АН	0,87 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,217	1,15	-0,3	0,56
ВИК	ХВ	2,60 ± 0,15	0,28 ± 0,04	0,728	0,34	+0,10	0,70
ВИК	МВП	0,66 ± 0,04	0,34 ± 0,01	0,224	1,51	+0,03	0,50
ВИК	АН	0,52 ± 0,03	0,24 ± 0,01	0,125	1,92	-0,20	0,44

О степени циклической и винильной сополимеризации в ходе реакции судили по содержанию остаточной ненасыщенности образовавшихся сополимеров. В таблице 8 даны результаты определения степени ненасыщенности некоторых образцов полученных сополимеров бромид-броматным методом.

Таблица 8

Определение остаточной ненасыщенности сополимеров

Система диенон—винильный мономер	Молярное соотношение мономеров в исходной смеси	Молярное соотношение мономеров в сополимере	Навеска сополимера в г	Количество диенонового мономера в сополимере в %	Количество израсходованного брома в г	Остаточная ненасыщенность сополимера на одну двойную связь диенона в %	% диенонового мономера, участвующего в циклической сополимеризации
ПИК—АН	2:3	1,209:1	0,1086	0,0770	0,0958	85,5	14,5
	1:1	1,450:1	0,1000	0,0750	0,0859	78,5	21,5
	7:3	1,543:1	0,1022	0,0778	0,0611	53,5	46,5
	4:2	2,230:1	0,0350	0,0287	0,0177	42,4	57,6
	9:1	6,845:1	0,1110	0,1055	0,0673	43,9	56,1
ПИК—ХВ	3:7	1,122:1	0,1008	0,0564	0,0535	65,2	34,8
	2:3	1,957:1	0,1146	0,0789	0,0790	68,8	31,2
	1:1	2,724:1	0,1068	0,0807	0,0464	39,5	60,5
	3:2	4,390:1	0,0394	0,0328	0,0195	40,8	59,2
ВИК—АН	4:1	2,570:1	0,0470	0,0389	0,0248	43,8	56,2
	ВИК—ХВ	3:2	4,380:1	0,0284	0,0236	0,0147	42,8

\* Степень остаточной ненасыщенности соответствует % диенона, участвующего в винильной сополимеризации.

### Обсуждение результатов

Из последней графы таблиц 1—6 видно, что молекулярный вес продукта сополимеризации, характеризуемый удельной вязкостью, существенно меняется в зависимости от природы и содержания мономера в сополимере. Так, оказалось, что только в случае мономерных пар ПИК—АН и ПИК—МВП с уменьшением содержания ПИК имеет место повышение молекулярного веса сополимера. В остальных случаях наблюдается обратное явление—уменьшение количества диенонового компонента в сополимере приводит к понижению молекулярного веса продукта сополимеризации.

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1 и 2) и найденные значения констант сополимеризации (табл. 7), диеновые мономеры ПИК и ВИК являются более активными компонентами, чем виниловые мономеры ХВ, МВП и АН. Мономерные диены присоединяются к своему радикалу и радикалу виниловых мономеров значительно быстрее, чем виниловые мономеры к собственному радикалу и радикалу диеновых компонентов. Из рисунков 1 и 2 видно, что в полученных сополимерах обогащение активными мономерами (ПИК и ВИК) происходит при всех соотношениях исходной смеси мономеров только в случае ХВ, а в случае АН при содержании смеси до 60 мол. % диенового мономера; сополимеры системы МВП—диенон обогащены активным компонентом при содержании начальной смеси до 50 мол. % ВИК и до 70 мол. % ПИК.

Сравнение относительной реакционной способности мономеров ( $1/r_1$ ) по отношению к радикалам ПИК и ВИК (табл. 7) показывает, что АН обладает наибольшей активностью; виниловые мономеры располагаются в следующем порядке: АН > МВП > ХВ. Величины произведения констант сополимеризации ( $r_1 \cdot r_2$ ) свидетельствуют о том, что изученные системы по чередуемости мономеров в сополимерах образуют ряд ВИК—АН > ПИК—АН > ВИК—МВП > ПИК—МВП > ПИК—ХВ > ВИК—ХВ, следовательно, эффект чередования при сополимеризации диенонов с виниловыми мономерами в ряду АН—МВП—ХВ убывает. Как известно, одной из причин эффекта чередования является

Таблица 9

Среднее значение факторов активности мономеров

Мономеры	e	Q
ВИК	-0,02	0,55
ПИК	-0,23	0,54
МВП <sup>1</sup>	-1,02	1,18
АН <sup>2</sup>	1,2	0,6
ХВ <sup>2</sup>	0,6	0,2

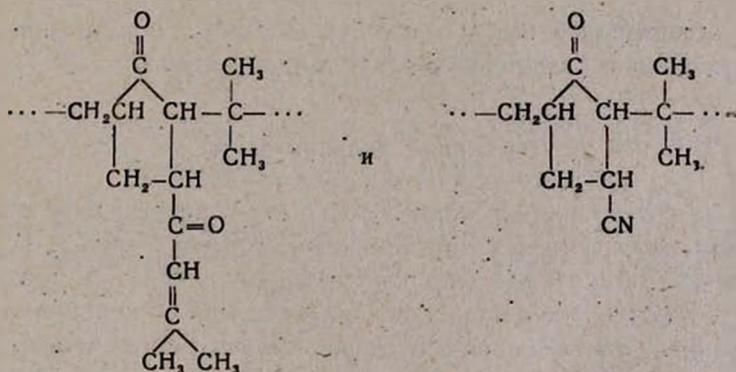
<sup>1</sup> Вычислены нами на основе работ [3, 4].

<sup>2</sup> Для АН среднее значение из четырех величин [2].

различие в полярности мономеров и радикалов. В таблице 9 приведены средние значения полярности радикалов (e) и удельные активности Q, характеризующие полярность мономеров. Конечно, схема Q—e Алфрея и Прайса является полуколичественной и эмпирической и поэтому не может полностью охарактеризовать взаимодействие радикалов с мономерами, однако она в настоящее время применяется многими исследователями для установления соотношений реакционных способностей мономеров при взаимодействии с радикалами. Полученные нами значения e и Q для ПИК и ВИК хорошо согласуются с экспериментальными данными. Высокая чередуемость, действительно, наблюдается в случае мономерных пар ПИК—АН и ВИК—АН, в которых мономеры сильно отличаются по полярности радикалов (e). Одинаковое значение величины Q для ПИК и ВИК говорит о том, что эффект сопряжения двойных связей с карбонильной группой в обоих диенонах один и тот же. Значительное различие констант (e)

диенов свидетельствует о большом влиянии положения метильных заместителей на полярность двойных связей замещенных дивинилкетонов.

Полученные данные о реакционной способности замещенных дивинилкетонов (ПИК и ВИК) дают основание полагать, что в процессе сополимеризации должна иметь место циклизация. В самом деле, если макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном диенона, так и звеном винилового мономера, значительно быстрее реагируют с мономерным диеном, чем с виниловым мономером, то при сополимеризации создаются условия, благоприятствующие образованию циклических группировок, как это имеет место при радикальной гомополимеризации диенов [1]. Судя по содержанию остаточной ненасыщенности полученных сополимеров (табл. 8), действительно, в процессе реакции происходит циклизация с участием диенонового мономера. Как и следовало ожидать, повышение содержания диенонового компонента в исходной смеси увеличивает степень циклизации; при этом чем пассивнее вступает виниловый мономер в сополимеризацию с диеном, тем больше степень циклизации. Так, при сополимеризации ПИК с ХВ ( $Q=0,2$ ) и с АН ( $Q=0,6$ ), взятых в молярном соотношении 1:1, степень циклической полимеризации, как видно из таблицы 8, в первом случае составляет 60,5%, а во втором—21,5%. Надо полагать, что циклизация с помощью свободного радикала возможна не только в результате встречи двух молекул диенона, как в случае гомополимеризации, но и в результате взаимодействия одной молекулы замещенного дивинилкетона с молекулой винилового мономера. Так, в полученных сополимерах наряду со звеньями обычной винильной сополимеризации циклические группировки (например, при реакции ВИК с АН) могут иметь следующие строения:



Образование циклопентаноновых колец в цепи сополимера подтверждается исследованием ИК спектров. На рисунке 3 представлены спектры шести образцов сополимеров изучаемых диенов с виниловыми мономерами в области валентных колебаний карбонильной группы и двойной связи. Из него видно, что наряду со звеньями винильной полимеризации, о чем свидетельствует наличие сопряженной двойной связи ( $1619-1621\text{ см}^{-1}$ ), и карбонильной группы ( $1680-1683\text{ см}^{-1}$ ),

имеется также четкая полоса поглощения карбонильной группы циклопентанового кольца ( $1732-1734 \text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, при радикальной сополимеризации замещенных дивинилкетонов с виниловыми мономерами наряду с обычной виниль-

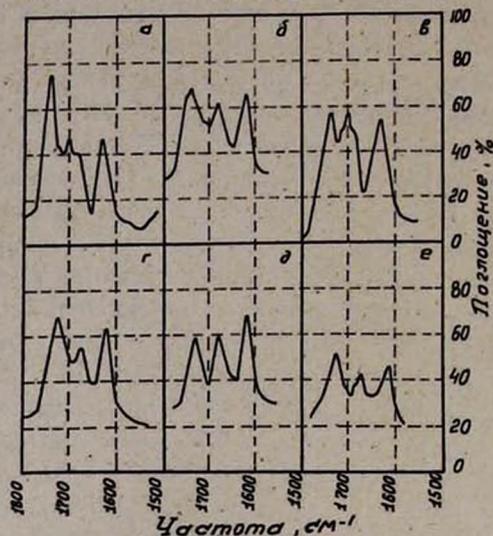


Рис. 3. ИК спектры сополимеров в области валентных колебаний карбонильной группы и двойной связи. Образцы, полученные в следующих молярных соотношениях исходной смеси: а—1ПИК : 1ХВ; б—3ПИК : 2МВП; в—4ПИК : 1АН; г—1ВИК : 1ХВ; д—3ВИК : 2МВП; е—1ВИК : 1 АН.

ной сополимеризацией имеет место циклизация с образованием пятичленных циклов в главной цепи сополимеров.

### Экспериментальная часть

В реакцию сополимеризации брали свежеперегранные пропенил-изопренилкетон и винилизобутенилкетон, синтезированные по методу Назарова [5]. Виниловые мономеры—акрилонитрил, хлористый винилиден и 2-метил-1-винилпиридин очищали по общепринятым методам. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением из хлороформного раствора метанолом; т. пл.  $104-105^\circ$ .

Сополимеризацию проводили обычным путем в стеклянных ампулах, в которых помещали смесь мономеров и инициатора. Ампулы охлаждали ( $-10^\circ$ ), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при  $80^\circ$ . Сополимеры, содержащие ХВ и МВП, выделяли двукратным осаждением из бензольных растворов петролейным эфиром, а акрилонитрильные сополимеры осаждали из диметилформамидного раствора метанолом. Полученные сополимеры

сушили в вакууме при 55—60° до постоянного веса. Степень превращения мономеров определяли по весу полученного сополимера. Измерение удельной вязкости сополимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для 0,5%-ных растворов в бензоле или в диметилформамиде (в случае акрилонитрильных сополимеров).

Величину неопределенности сополимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем.

ИК спектры сополимеров сняты А. В. Мушегяном на приборе ИКС-14 в пасте с вазелиновым маслом.

### В ы в о д ы

1. Исследована совместная полимеризация пропенилизопропенилкетона и винилизобутенилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином в присутствии перекиси бензоила.

2. Рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  указанных пар мономеров и найдены значения их полярности ( $e$ ) и удельной активности ( $Q$ ).

3. Установлено, что при сополимеризации замещенных дивинилкетонов с виниловыми мономерами наряду с обычной винильной сополимеризацией имеет место циклизация с образованием циклопентановых колец в главной цепи сополимеров.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 4 I 1963

Մ. Հ. Ավետյան, Է. Գ. Դաբբեյան և Ս. Գ. Մացոյան

## ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIV: Պրոպենիլիզոպրոպենիլկետոնի և վինիլիզոպրոպենիլկետոնի համատեղ պոլիմերիզացման ուսումնասիրությունը ակրիլաճիտրիլի, վինիլդեքլորիդի և 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինի հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկին հաղորդումներից մեկում մենք ցույց ենք տվել, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների ուղիղակալ պոլիմերացման ընթացքում երկու մոնոկուլ մոնոմերի միաժամանակյա մասնակցությամբ տեղի է ունենում միջմոլեկուլյար ցիկլիզացիա, առաջացնելով պոլիմերի զլխավոր շղթայում ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է ցիկլիկ սոպոլիմերացման հնարավորությունը պրոպենիլիզոպրոպենիլկետոնի և վինիլիզոպրոպենիլկետոնի

վինիլային մոնոմերները՝ ալիլիանիտրիլի, վինիլիչինքլորիդի և 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինի հետ: Համատեղ պոլիմերացման ուսուցիչան տարվել է բևեռով պերօքսիդի (0,5 մոլ %) ներկայությամբ 80 °C ջերմաստիճանում:

Որոշվել են նշված վեց սիստեմի սոպոլիմերացման կոնստանտները  $r_1$  և  $r_2$  ու հաշվել են դինոմալին կոմպոնենտների հարաբերական ակտիվությունները ( $1/r_1$ ) վինիլային մոնոմերի ռադիկալի նկատմամբ: Որոշվել են նաև ուսումնասիրվող մոնոմերների ակտիվության ֆակտորները՝ պոլյարացման (e) և տեսակարար ակտիվության (Q) մեծությունները:

Քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով զտնված է, որ առկալված դի-վինիլիկետոնների և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացումը բացի սովորական վինիլային սոպոլիմերացումից ընթանում է նաև ցիկլիկ մեխանիզմով՝ գոյացնելով ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Աւետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ալեք. Ա. Տապյան, Փ. Ս. Կույոյան, Ս. Գ. Մաժոյան. Выхокомол. соед., в печати; Ս. Գ. Մաժոյան, Մ. Գ. Աւետյան, ЖОХ 30, 2431 (1960).
2. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Соплимеризация. ИЛ, Москва, 1953.
3. В. Л. Цейленгольд, М. И. Фарберов, Г. А. Бугрова, Выхокомол. соед. 1, 415 (1959).
4. В. Г. Островерков, И. С. Вакорчук, В. Г. Синявский, Выхокомол. соед. 3, 1097 (1961).
5. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949); 20, 71 (1951).

В. Д. Азатян, М. В. Василян и Г. Т. Есаян

## Производные ацетиленовых спиртов, γ-гликолей и многоатомных спиртов

Сообщение I. Синтез сульфозэфиров третичных ацетиленовых γ-гликолей и многоатомных спиртов

За последние годы в литературе появились сообщения с указанием разнообразной биологической активности ряда ацетиленовых соединений: в качестве репеллентов [1], гербицидов [2], дефолиантов [3], акарицидов [4], подавляющих рост спор [5], а также снотворных средств [6].

По-видимому, более активными являются некоторые производные ацетиленовых спиртов и гликолей, в числе которых упоминаются эффективный пематоцид [7] и одновременно стимулятор роста растений [8], бактерицид [9], инсектицид [10], одновременно нематоцид и молезащитный агент, инсектицид [11], протравитель семян и фунгицид [12].

С другой стороны, обращает на себя внимание также большое количество описанных в литературе разнообразных сульфозэфиров и их галоидопроизводных, обладающих ценными свойствами для борьбы против сельскохозяйственных вредителей. Описаны алкансульфозефир насыщенных диолов с эффективным действием при лечении некоторых раковых заболеваний [13], например, диметансульфозефир бутандиола-1,4 („милеран“, „миелосан“), применяющийся при лечении хронической миелоидной лейкемии. Дисульфозефир насыщенных гликолей изучены относительно мало. Совершенно не изучены дисульфозефир ацетиленовых гликолей и многоатомных спиртов и их производные. Это побудило нас предпринять их синтез и исследование.

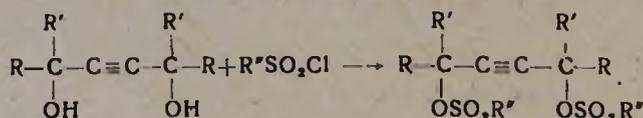
В настоящей работе описывается синтез пяти дисульфозэфиров третичных ацетиленовых γ-гликолей симметричного строения и одного тетрасульфозефира четырехатомного ацетиленового спирта.

### Экспериментальная часть

Использованные для синтеза сульфозэфиров ацетиленовые гликоли и четырехатомный спирт были синтезированы в среде бензола из алкилметилкетонов, к которым метод Петрова и сотрудников (конденсация с ацетиленом в отсутствии растворителей [14]) оказался неприемлемым, и из диацетонового спирта [15].

Известно, что конденсация гликолей с моносульфоэфирами обычно протекает гладко в присутствии пиридина или едкого натра. В случае симметричных гликолей (этилен- и пропиленгликоли, бутандиол-1,4) реакция протекает легче [16], чем в случае несимметричных диолов (например, бутандиола-1,3)\*.

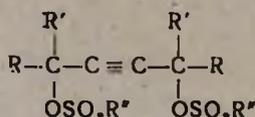
Симметричные гликоли из ацетона, метилэтилкетона, бутиндиол-1,4 и 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраол-2,4,7,9 введены в реакцию, в присутствии пиридина, с бензолсульфохлоридом, а гликоли из метилпропилкетона и метил-третично-бутилкетона с пропансульфохлоридом. Сульфозэфиры, полученные из первых трех гликолей и из тетраола. кристаллические, а полученные из последних двух гликолей — жидкости:



Интересно отметить, что 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5 в среде бензола в присутствии пиридина образовал с бензолсульфохлоридом кристаллический дисульфозэфир, а введенный в реакцию с этим же сульфохлоридом в виде гликолята, в среде абсолютного диэтилового эфира, образовал жидкий дисульфозэфир\*\*.

Синтезированные сульфозэфиры, их некоторые константы и данные элементарного анализа приведены в таблице.

Таблица



R	R'	R''	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ в %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67,9	126—127	—	—	—	—	—	17,75	17,48
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	56,0	119—120	—	—	—	—	—	14,21	15,16
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	55,0	—	89/4	1,2481	1,5221	103,74	104,66	15,00	15,16
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	51,0	127—128	204/4	—	—	—	—	14,6	14,22
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50,0	—	200/3	1,1210	1,4610	104,05	102,72	15,75	15,60
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	—	—	—	1,1021	1,4814	111,05	111,95	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> OSO <sub>2</sub> R'	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50,0	122—123	—	—	—	—	—	14,49	15,7

\* В случае симметричного 2,2-диметилпропандиола-1,3 реакция протекает труднее, но это рассматривается как следствие пространственных затруднений.

\*\* К этому вопросу мы надеемся вернуться в отдельном сообщении.

В противоположность ацетиленовым  $\gamma$ -гликолям и 1,4-диацетоксибутину, присоединяющим галогены по месту тройной связи, дисульфозэфиры ацетиленового ряда не подвергались хлорированию даже при 95—100° при многочасовом пропускании через них тока хлора и не присоединяли брома, что является результатом влияния электроотрицательных сульфогрупп в молекуле сульфозэфиров.

Синтезированные сульфозэфиры переданы на испытание в Институт земледелия МСХ АрмССР.

*Получение дибензилсульфозэфира бутиндиола-1,4.* К охлажденному до 0° раствору бутиндиола-1,4 в смеси с четырехкратным количеством бензола и двукратным количеством пиридина при интенсивном перемешивании и поддержании температуры около 0° прилито рассчитанное количество бензолсульфохлорида. После отделения образовавшегося хлоргидрата пиридина фильтрованием из фильтрата выпали кристаллы дибензолсульфозэфира бутиндиола-1,4, которые очищены повторными перекристаллизациями из спирта. Остальные дисульфозэфиры получены этим же методом.

*Получение жидкого дибензилсульфозэфира 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5.* К эфирному раствору гликоля в круглодонной колбе, снабженной мощным обратным холодильником, при непрерывном перемешивании и нагревании на водяной бане в течение нескольких дней прибавлено рассчитанное количество мелконарезанного металлического натрия. Перемешивание и подогревание содержимого колбы продолжено еще несколько дней до возможно большего образования гликолята. После удаления непрореагировавшего натрия из реакционной массы к последней прибавлен бензолсульфохлорид, смесь прокипячена в течение 1—1/2 часов, промыта подкисленной водой. Эфирный слой, отделенный от водного, просушен над безводным сернокислым натрием и перегнан в вакууме. Получена одна основная фракция.

### В ы в о д ы

1. Осуществлен синтез дисульфозэфиров третичных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей взаимодействием последних с бензол- и пропансульфохлоридами в присутствии пиридина. Выходы дисульфозэфиров составили 50—68% теоретического количества. Этим способом синтезированы дибензолсульфозэфиры бутиндиола-1,4; 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 и 3,6-диметилгексин-4-диола-3,6 и дипропансульфозэфиры 4,7-диметилдецин-5-диола-4,7 и 2,2,3,6,7,7-гексаметилоктин-4-диола-3,7.

Этим же способом синтезирован тетрабензолсульфозфир 2,4,7,9-тетраметилдецин-5-тетраола-2,4,7,9 с выходом 50% теоретического количества. Все полученные сульфозэфиры описываются нами впервые.

2. Установлено, что дисульфозфир 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 в зависимости от способа получения получается или в кристаллическом виде, или в жидком состоянии.

Վ. Դ. Ազատյան, Մ. Վ. Վասիլյան և Հ. Յ. Եսայան

## ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ, ԿԳԼԿՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ԲԱԶՄԱՏՈՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հաղորդում I: Ացետիլենային երրորդային Կ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների սուլֆոէսթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին տարիների ընթացքում հրապարակվել են աշխատություններ, որոնցում հաղորդվում է մի շարք ալիֆատիկ սպիրտների միացությունների կենսաբանական ակտիվության մասին ընդհանրապես, և որպես զանազան տիպի գլուղատնտեսական մասատուների դեմ պայքարի գործում միջոցների՝ մասնավորապես:

Նկարագրվում են բազմաթիվ և բաղադրարկ սուլֆոէսթերներ, որոնց ճուշակապես վերագրվում են գլուղատնտեսական մասատուների դեմ պայքարելու համար արժեքավոր հատկություններ:

Քանի որ ալիֆատիկ սպիրտների սուլֆոէսթերները բոլորովին չեն ուսումնասիրված, մենք նպատակահարմար դրանք իրագործել նրանց ստացումն ու ուսումնասիրությունը:

Հոդվածում առաջին անգամ նկարագրված են բուտիլ-1,4-ի, 2,5-դի-մեթիլի-3-քսիլ-2,5-ի, 3,6-դիմեթիլ-4-քսիլ-3,6-ի դիբենզոլսուլֆոէսթերները և 2,4,7,9-տետրամեթիլ-10-քսիլ-5-տետրաքսուլ-2,4,7,9-տետրասուլֆոէսթերներն, 4,7-դիմեթիլ-10-քսիլ-5-քսիլ-4,7-ի ու 2,2,3,6,7,7-հեքսամեթիլ-10-քսիլ-4-քսիլ-3,7-ի դիպրոպանսուլֆոէսթերները:

Պարզված է, որ 2,5-դիմեթիլ-3-քսիլ-2,5-ի դիսուլֆոէսթերները նախած նրա ստացման եղանակին, գոյանում է կամ բյուրեղական ձևով, կամ հեղուկ վիճակում:

Միջոցով բոլոր սուլֆոէսթերները հանձնված են Հայկական ՍՍՌ Գլուղատնտեսության Մինիստրության Երկրագործության Ինստիտուտին փորձարկվելու:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США 2,653,894 [С. А. 48, 946b (1954)]; *C. N. Smith, D. Burnett, J. Eason, Entomol.* 42, 439 (1949).
2. Патент ФРГ 1,032,969 [С. А. 54, 216251 (1960)].
3. *Л. Королев, В. Войтехова, Л. Стопов, Хлопководство* 7, 31 (1959); Брит. патент 785,332 (1957) [С. А. 52, 4922 (1958)].
4. Патент США 2,946,716 [РЖХ 16Л, 496 (1961)].
5. Патент США 2,985,689 (1961) [РЖХ 21Л, 213 (1962)].
6. Патент ГДР 17,442 (1959) [С. А. 55, 2482 (1961)].
7. *Сампэй, Эндо Такоминэ, Кепкюсё* немпо 11, 41 (1959) [РЖХ 1, Ж 55 (1961)]; Патент США 2,950,331 [РЖХ 16Л, 497 (1961)]; Патент ФРГ 1,075,374 (1960) [С. А. 55, 9773с (1961)].
8. Патент США 2,918,363 [РЖХ 11Л, 470 (1961)].
9. Патент США 2,955,131 [С. А. 55, 92791 (1961)]; 2,931,754 [С. А. 54, 14563e (1960)].

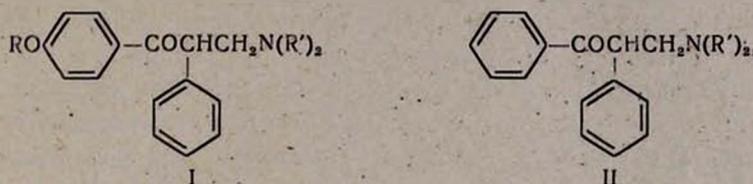
10. Патент США 2937,198 [С. А. 54, 19600d (1960)].
11. Патент США 1,901,516 [С. А. 54, 1311b (1960)].
12. Патент США 2,992,160 (1961) [РЖХ 21Л, 214 (1962)].
13. *G. Tlms, A. Haddow*, Lancet 1, 207 (1953); Pharm. J. 188, 363 (1952); *W. W. Carlson, Ch. C. Morgan*, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 85, 211 (1954).
14. *А. Д. Петров, Е. В. Митрофанова, М. В. Лесючевская*, ДАН СССР 18, 183 (1949)
15. *В. Д. Азатян, М. В. Василян*, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 493 (1962).
16. *J. Lichtenberger, P. Tritsch*, Bull. Soc. Chim. France 1961, 363.

О. Л. Мнджоян и Г. М. Погосян

## Исследования в области производных аминокетонов

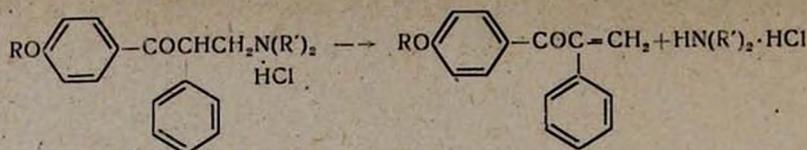
### Сообщение II. $\alpha$ -Фенил- $\beta$ -диалкиламино-2(3)-алкоксипропиофеноны

Фармакологические исследования полученных ранее аминокетонов [1, 2] (I) показали возможность синтеза новых избирательно-действующих препаратов введением алкоксильной группы в бензольное кольцо  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламинопропиофенонов (II):



По-видимому, изменения возможно проводить не только введением алкоксильной группы, но и удлинением или разветвлением ее алкильного радикала. Для препарата (II,  $R' = \text{CH}_3$ ), по данным авторов его первого синтеза [3] и фармакологов нашего института, установлено отсутствие анестетических свойств, наличие мускаринолитической активности порядка 50% активности тразентина и довольно высокой никотинолитической активности—полного снятия эффекта субехолина (коркония) от 2 мг вещества. При введении метоксильной группы (I,  $R = \text{CH}_3$ ) отмечается довольно резкое снижение никотинолитической активности с сохранением первоначальных мускаринолитических свойств.

С удлинением алкильного радикала алкоксильной группы появляется анестетическая активность, которая приобретает довольно высокое значение уже при переходе от метоксильного к этоксильному производному и достигает максимального значения в случае *n*-амильного радикала, а затем, при дальнейшем удлинении радикала, в случае *n*-гептильного производного, резко снижается до начального значения активности незамещенного соединения. Наряду с увеличением анестетической активности снижается токсичность полученных препаратов. Данные говорят о том, что наиболее активные соединения имеют сравнительно меньшую токсичность. Однако наряду с высокой активностью и малой токсичностью эти соединения подвергаются расщеплению с удалением хлоргидрата амина и образованием соответствующего кетона с двойной связью:

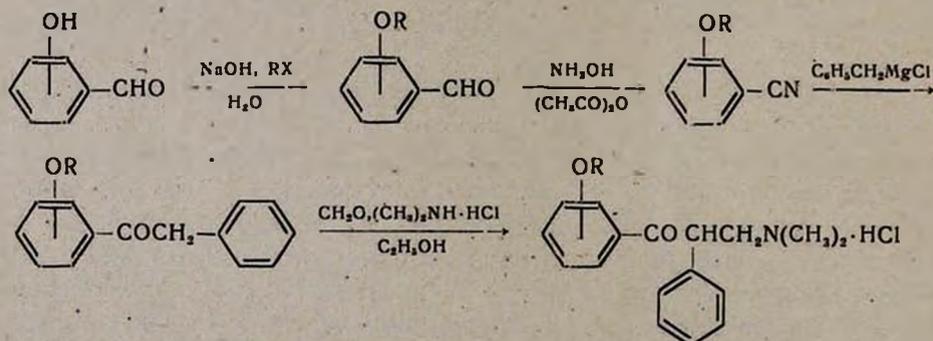


С удлинением алкильного радикала алкоксильной группы степень такого расщепления увеличивается.

Никотинолитическая активность—снятие эффекта субехолина (коркония), которая резко снижается введением метоксильной группы, при удлинении радикала алкоксильной группы от метила до *n*-пропила увеличивается и имеет наивысшее значение в случае изопропильного радикала с последующим понижением. Таким образом, появляется возможность повторения потерянной начальной активности при определенном значении радикала алкоксильной группы. Такая закономерность наблюдается также при исследовании других групп соединений. Так, например, отмечено, что при введении алкоксильной группы в пара-положение бензольного кольца диэтиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты [4] анестетическая активность повышается с удлинением алкильного радикала алкоксильной группы и достигает максимума в случае *n*-гексильного радикала. При этом установлено, что холинолитическая активность, наоборот, снижается или в крайнем случае доходит до своего первоначального значения в случае изоамильного радикала, т. е. создается возможность повторения первоначальной активности при определенном значении алкильного радикала алкоксильной группы.

Дальнейшие исследования проводились нами в сторону изменения местонахождения алкоксильной группы в бензольном кольце, т. е. осуществлялся синтез  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диалкиламино-2(3)-алкоксипропиофенонов для проверки влияния местонахождения алкоксильной группы на фармакологическую активность этих аминокетонов.

Синтез этих соединений осуществлен по нижеследующей схеме:

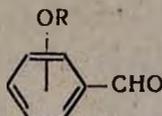


Основными исходными продуктами для синтеза этих соединений явились салициловый альдегид и *m*-оксибензальдегид. Последний был получен из *m*-нитробензальдегида по описанному способу [5]. Альдегиды алкилировались соответствующими галоидными алкилами в присутствии едкого натра в спиртовой среде.

В дальнейшем оксимины этих альдегидов дегидратировались с выделением нитрилов *o*-, *m*-алкоксибензойных кислот, а из них с помощью реакции Гриньяра через бензилмагнийхлорид были получены *o*-, *m*-алкоксифенилбензилкетоны. Затем по реакции Маннинга осуществлялся синтез хлоргидратов соответствующих аминокетонов.

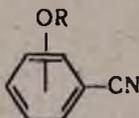
В каждой стадии по возможности сохранялись одинаковые условия для реакций с различными значениями алкильного радикала алкоксильной группы. По данным этих опытов, которые помещены в таблицах 1—4, можно прийти к заключению, что существуют различ-

Таблица 1



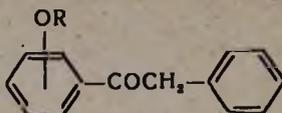
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Литературные данные (т. кип. в °С/мм)
<i>o</i> -СН <sub>3</sub>	58,8	120—121/14	124—125/18 [6]
<i>o</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	56,0	121—122/12	247—249/760 [7]
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	39,8	140—143/18	87/0,3 [8]
<i>o</i> - <i>i</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	36,6	130—131/15	72—73/0,3 [9]
<i>o</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	50,0	156/18	105/0,2 [8]
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>11</sub>	27,1	162—163/14	112/0,4 [8]
<i>m</i> -СН <sub>3</sub>	73,4	104—105/12	88—90/3 [5]
<i>m</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	60,0	116—117/11	245/760 [10] 151/50 [11] 133/16 [12]
<i>m</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	70,0	142—143/14	—

Таблица 2



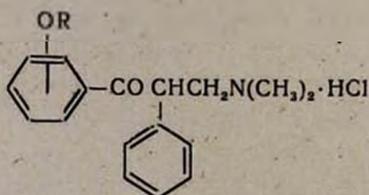
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Литературные данные (т. кип. в °С/мм)
<i>o</i> -СН <sub>3</sub>	72,5	148—149/21	255—256/760 [13]
<i>o</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	61,0	140—141/15	258/760 [14]
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	65,7	149/14	—
<i>o</i> - <i>i</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	96,5	137—138/13	—
<i>o</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	68,5	155—157/14	—
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>11</sub>	63,0	168—169/15	—
<i>m</i> -СН <sub>3</sub>	65,3	119—120/13	—
<i>m</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	78,6	126—127/12	—
<i>m</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	84,3	125—126/5	—

Таблица 3



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %			
				вычислено		найдено	
				С	Н	С	Н
<i>o</i> -СН <sub>3</sub>	74,4	—	161—162/2	—	—	—	—
<i>o</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	53,2	—	180—181/3	80,0	6,66	79,79 (79,82)	6,67 (6,74)
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	69,4	—	174/3	80,31	7,09	80,51	7,38
<i>o</i> - <i>i</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	22,7	—	190/5	80,31	7,09	80,20	7,05
<i>o</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	67,9	—	197—198/5	80,59	7,46	80,88	7,29
<i>o</i> -С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub>	66,0	—	201/3	80,85	7,80	80,46	7,96
<i>m</i> -СН <sub>3</sub>	72,0	—	216—219/16	79,64	6,19	79,88	6,36
<i>m</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	55,2	—	193—194/3	80,59	7,46	80,37	7,47
<i>m</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	67,5	54—55	174—175/1	80,0	6,66	80,21	6,72

Таблица 4



R	Выход в %	Т. пл. в °С	А н а л и з в %							
			вычислено				найдено			
			С	Н		Cl	С	Н		Cl
<i>o</i> -СН <sub>3</sub>	67,7	118—119	67,60	6,88	4,38	11,11	67,80	6,58	4,27	11,04
<i>o</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	69,4	131—132	68,36	7,19	4,20	10,64	68,47	7,30	4,27	10,86
<i>o</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	66,7	75—76	69,06	7,48	4,03	10,21	69,13	7,16	4,00	10,18
<i>o</i> - <i>i</i> -С <sub>3</sub> Н <sub>7</sub>	36,0	102—103	69,06	7,48	4,03	10,21	69,05	7,51	4,27	9,87
<i>o</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	35,3	112—113	69,71	7,74	3,87	9,82	70,05	7,64	3,79	9,77
<i>o</i> -С <sub>5</sub> Н <sub>11</sub>	53,8	107—108	70,31	7,99	3,73	9,48	70,24	8,17	3,72	9,64
<i>m</i> -СН <sub>3</sub>	40,0	85—86 153—154	76,32	7,41	4,94	11,11	76,42	7,28	4,75	11,65
<i>m</i> -С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	36,7	147—148								
<i>m</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>9</sub>	49,2	54—55 135—136	77,53	8,30	4,30		77,47	8,23	4,04	10,18

ные закономерности в рядах с четным и нечетным числом углеродных атомов, т. е. с удлинением *n*-алкильного радикала алкоксильной группы с нечетным числом углеродных атомов выходы продуктов реакции снижаются во всех стадиях проводимых синтезов, а в случае четного ряда, наоборот, отмечается повышение выходов.

Значительная часть этих аминокетонов, которые в обычных условиях оказались маслообразными веществами, была превращена в хлоргидраты без предварительной очистки ввиду того, что они легко разлагаются во время перегонки с выделением ненасыщенных алкок-сикетонов.

Элементарный анализ полученных соединений проведен Тонакаян и Мегроян.

Данные фармакологических исследований будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

*Получение алкоксибензальдегидов.* Все *o*-алкоксибензальдегиды получены из салицилового альдегида по описанному ниже способу получения *o*-метоксибензальдегида.

*o*-Метоксибензальдегид. В трехгорлой круглодонной колбе с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещались 122 г (1 моль) салицилового альдегида и 56 г едкого кали, растворенного в 200 мл этилового спирта (при этом образуется желтая пастообразная масса). Затем к охлажденной массе прибавлялись 156 г (1,1 моля) йодистого метила, смесь кипятилась в течение 6 часов. Спирт отгонялся, к остатку добавлялась вода до полного растворения образовавшейся соли. После отделения верхнего слоя остаток дважды экстрагировался эфиром. Соединенные верхний слой и эфирные экстракты промывались 10%-ным раствором едкого натра, водой и высушивались сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. При этом получалось 80 г вещества с т. кип. 120—121°/14 мм. Константы совпали с литературными данными [6].

*Получение алкоксибензонитрилов.* *m*-Метоксибензонитрил. К раствору 40,7 г *m*-метоксибензальдегида в 136 мл этилового спирта добавлялся теплый раствор 25,2 г солянокислого гидроксилamina в 30 мл воды, затем раствор 18 г едкого натра в 24 мл воды. Полученная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 2,5 часов, после чего добавлялось 150 г льда, и смесь насыщалась углекислым газом; при этом выделялся оксим.

В круглодонную колбу с обратным воздушным холодильником помещалось 45 г оксима *m*-метоксибензальдегида и 70 г уксусного ангидрида. Смесь осторожно нагревалась до кипения, после окончания бурной реакции кипячение продолжалось в течение 20 минут, и затем содержимое колбы вливалось в 300 мл холодной воды.

Выделившееся тяжелое масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром. Вместе с основным продуктом эфирный экстракт высушивался сульфатом натрия, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Т. кип. 119—120°/13 мм. Выход 26 г, или 65,3% теории при расчете на исходный альдегид.

**Получение *o*,*m*-алкоксидезоксибензоинов. *o*-Этоксидезоксибензоин.** Раствор 37 г (0,25 моля) *o*-этоксидезоксибензонитрила в 100 мл сухого эфира в течение 30 минут при энергичном перемешивании прибавлялся к 500 мл эфирного раствора, содержащего бензилмагнийхлорид, приготовленный из 24 г магния и 126,5 г бензилхлорида.

Смесь перемешивалась в течение 1,5 часов, затем оставлялась на 12 часов при комнатной температуре и смешивалась со смесью 1 кг колотого льда и 400 мл концентрированной соляной кислоты.

Полученный осадок отфильтровывался, суспендировался в 300 мл воды и нагревался до кипения. Выделившееся масло после охлаждения экстрагировалось эфиром, высушивалось хлористым кальцием и после удаления эфира перегонялось в вакууме. Т. кип. 201—202°/5 мм, выход 43 г, или 71,1%.

**Получение аминокетонов.** Смесь 0,1 моля кетона, 0,15 моля хлористоводородной соли диметиламина, 0,15 моля параформальдегида, 30 мл абсолютного этилового спирта и 0,25 мл соляной кислоты при непрерывном перемешивании кипятилась в течение одного часа. Затем добавлялось еще 0,1 моля параформальдегида и кипячение продолжалось в течение 24 часов.

После отгонки растворителя содержимое колбы переносилось в делительную воронку и обрабатывалось 200 мл воды и 100 мл эфира.

К отделенному водному слою прибавлялось 100 мл 40%-ного водного раствора едкого натра. Выделившийся при этом слой аминокетона затвердевал. После отсасывания аминокетон перекристаллизовывался из смеси этилацетата и бензина (1:1).

Если аминокетоны не удавалось выделить в кристаллическом виде, маслообразные жидкости превращались в хлоргидраты без дальнейшей очистки свободного основания, так как при перегонке в вакууме происходило разложение с образованием ненасыщенного кетона.

Для подобных соединений в таблице приведены данные анализов только для хлоргидратов.

Хлоргидраты аминокетонов получали прибавлением к ним эфирного раствора хлористого водорода до слабо-кислой реакции и после фильтрования перекристаллизовывали из абсолютного спирта.

## В ы в о д

С помощью реакции Манниха через соответствующие алкоксидезоксибензонитрилы и алкоксидезоксибензоины синтезированы хлоргидраты 9 новых  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -диметиламино-2(3)-алкоксипропиофенонов. При этом установлено, что с переходом алкоксильной группы из пара-положения в орто-положение аминокетоны становятся менее устойчивыми, т. е. уже к концу реакции в водных растворах разлагаются с выделением соответствующих ненасыщенных кетонов.

Հ. Լ. ՄՅԵՅՅԱՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում II: ա-Ֆենիլ-β-դիալիլամինո-2(3)-ալկոքսիպրոպիոֆենոններ

Ա մ փ ո փ ու մ

α-Ֆենիլ-β-դիալիլամինոալկոքսիպրոպիոֆենոնների ալկոքսի խմբի ալիլալին շղթալի երկարացման ու ճյուղավորման հետ զուգընթաց ֆարմակոլոգիական ազդեցության փոփոխությունները մի նոր ելակետ հանդիսացան ալք ուսումնասիրությունների շարունակմանը:

Հետագա ուսումնասիրությունները տարվել են ալկոքսի խմբերի, բենզիլալին օդակում, դանազան տեղադասավորության ուղղությամբ, ըստ որում ներկա հաղորդման մեջ զետեղված են սվալաներ α-ֆենիլ-β-դիալիլամինո-2(3)-ալկոքսիպրոպիոֆենոնների սինթեզի մասին:

Սինթեզված միացությունների մի քանի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները ընդորոշող սվալաները բերված են 1—4 աղյուսակներում:

Ցարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների սվալաները կհաղորդվեն առանձին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

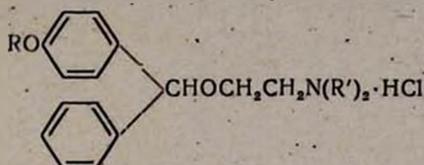
1. Օ. Լ. Мнджоян, Г. М. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 37 (1960).
2. Г. А. Медникян, Материалы IX Всесоюзного съезда физиологов, биохимиков и фармакологов (вкладыш во второй том, стр. 2—3), г. Минск, 1955.
3. J. J. Denton, R. J. Turner, W. B. Neier, V. A. Lowson, H. P. Schedl, J. Am. Chem. Soc. 71, 2048 (1949).
4. E. R. Bokstaller, D. L. Rait, J. Am. Chem. Soc. 71, 3760 (1949).
5. Синтезы орг. препаратов 4. ИЛ, Москва, 1953, 331.
6. C. Scholl, Hlgers, Ber. 36, 648 (1903).
7. W. Perkin, Lieb. Ann. 145, 306 (1868).
8. L. Katz, L. S. Karger, W. Schroeder, M. S. Cohen, J. Org. Chem. 18, 1380 (1953).
9. V. Hach, W. Prottva, Chem. Listy 51, 2099 (1957) [C. A. 52, 5310f (1958)].
10. E. Werner, Ber. 28, 2001 (1895).
11. D. Fritsch, Lieb. Ann. 288, 6 (1895).
12. Subak, Monatsh. 24, 168 (1903).
13. C. Miller, Ber. 22, 2800 (1889).
14. M. Pinner, Ber. 23, 2952 (1890).

О. Л. Миндзян и Н. М. Морозова

## Исследования в области синтеза производных простых аминоэфиров

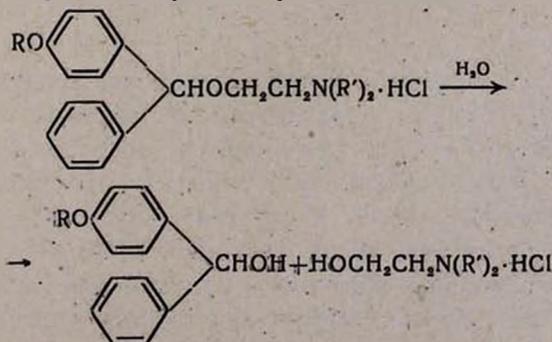
Сообщение IV. Диалкиламиноэтиловые эфиры некоторых  
*о*-,*м*-алкоксибензгидролов

В предыдущем сообщении [1] описаны некоторые аминоэфиры *л*-алкоксибензгидролов. Фармакологические исследования хлоргидратов этих аминоэфиров показали, что с удлинением алкильного

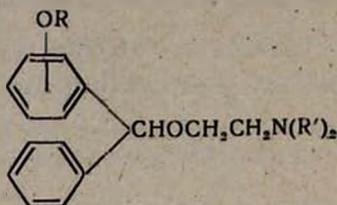


радикала (R) алкоксильной группы, как уже было отмечено, происходит постепенное снижение антигистаминной активности. Однако эта закономерность нарушается при переходе от диметиламиноэтиловых ( $R'=\text{CH}_3$ ) к диэтиламиноэтиловым эфирам ( $R'=\text{C}_2\text{H}_5$ ); в этом ряду активность постепенно увеличивается с удлинением и разветвлением алкильного радикала (R), достигая максимума в случае диэтиламиноэтилового эфира *л*-изобутоксibenзгидрола. С увеличением алкильного радикала алкоксильной группы отмечается слабое увеличение мускаринолитической и резкое повышение анестетической активности как диметил-, так и диэтиламиноэтиловых эфиров.

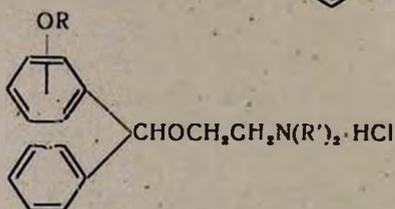
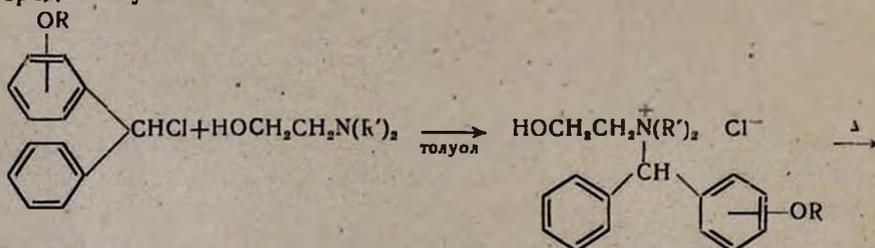
Таким образом, создается возможность регулировать спазмолитическую или анестетическую активность с помощью изменения алкоксильной группы, сохраняя при этом все остальные части молекулы. Однако нужно отметить, что в водных растворах хлоргидраты этих аминоэфиров гидролизуются с образованием соответствующих *л*-алкоксибензгидролов, причем с удлинением и разветвлением алкильного радикала скорость гидролиза увеличивается:



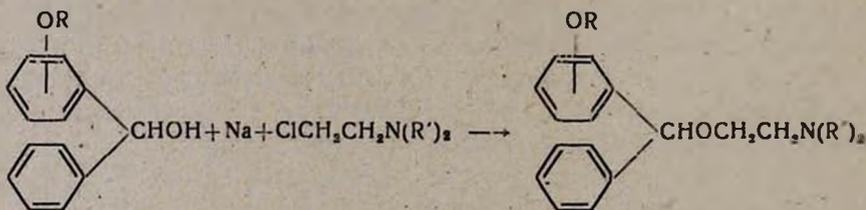
С целью более подробного исследования возможности получения избирательно-действующих препаратов в зависимости от местонахождения алкоксильной группы в бензольном кольце были получены диметиламиноэтиловые эфиры *o*-, *m*-алкоксибензгидролов:



Синтез этих соединений осуществлен двумя способами: 1) перегруппировкой четвертичных аммониевых солей, полученных взаимодействием *o*-, *m*-алкоксибензгидрилхлоридов с диметиламиноэтанолом в среде толуола:

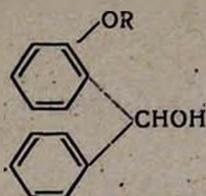


2) взаимодействием *o*-, *m*-алкоксибензгидролов с диметиламиноэтилхлоридом в присутствии металлического натрия:

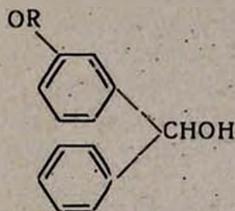


Все полученные таким образом аминоэфиры представляют масляобразные жидкости, легко образующие хлоргидраты и четвертичные аммониевые соли. При этом установлено, что выходы аминоэфиров гораздо ниже, чем в случае производных *m*-алкоксибензгидролов. Некоторые физико-химические константы полученных аминоэфиров и промежуточных *o*-, *m*-алкоксибензгидролов приведены в таблицах 1 и 2. Элементарные анализы полученных соединений проведены Тонакян и Мегроян. Данные фармакологических исследований будут опубликованы отдельно.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	А н а л и з в %			
				С		Н	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub>	79,6	176—8/8		78,50	78,38	6,54	6,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	—	77—79	78,94	79,26	7,02	7,11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	86,5	—	69—71	79,34	79,19	7,44	7,62
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78	—	55	79,34	79,60	7,44	7,16
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71,1	—	56—7	79,69	79,39	7,81	7,80
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	86,5	172—3/1		79,69	79,48	7,81	7,69
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	73	170—1/1		80,00	80,20	8,15	8,33
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	9,6	164—5/1		80,00	80,27	8,15	8,21



CH <sub>3</sub>	70	170—1/1		78,50	78,68	6,54	6,37
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	182—4/1		79,69	79,85	7,81	7,69

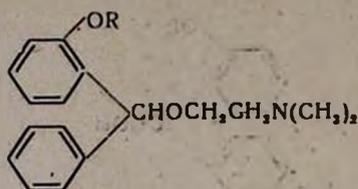
### Экспериментальная часть

*o*-Алкоксибензальдегиды получены взаимодействием салицилового альдегида и алкилгалогенидов в присутствии едкого натра в водной среде [2].

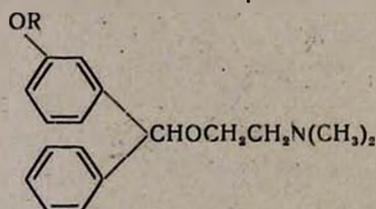
*o*-Алкоксибензгидролы получены взаимодействием *o*-алкоксибензальдегидов с фенилмагнибромидом.

К реактиву Гриньяра из стружек магния и бромбензола в абсолютном эфире добавлялся раствор эквимолекулярного количества *o*-алкоксибензальдегида в абсолютном эфире с такой скоростью, чтобы смесь непрерывно слабо кипела. Далее реакционная смесь нагревалась в течение получаса для завершения реакции, и затем при охлаждении производилось разложение комплекса насыщенным раствором хлористого аммония. Отделенный эфирный слой промывался водой, высуши-

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	А н а л и з в %						Т. пл. хлоридов столовых солей в °С
			С		Н		N		
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH <sub>3</sub>	15	164—6/1	75,78	75,89	8,07	8,19	4,91	4,95	142—3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24,4	174—6/2	76,22	76,39	8,36	8,24	4,59	4,62	132—5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	25,6	181—3/1	76,67	76,75	8,62	8,83	4,47	4,43	68—70
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14	182—4/3	76,67	76,58	8,62	8,49	4,47	4,61	122—5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,2	199—202/2	77,30	77,56	8,87	8,56	4,28	3,93	82—4
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	17,3	195—7/4	77,30	76,97	8,87	8,64	4,28	4,34	78—80
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	51,4	189—191/0,5	77,42	—	9,09	4,11	4,11	—	105—6
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	20,5	197—9/2	77,42	77,16	9,09	8,92	4,11	4,10	107—9



CH <sub>3</sub>	29,4	178—80/1	75,78	75,97	8,07	8,36	4,91	3,16	147—8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	31,2	190—97/1	77,30	76,95	8,87	8,62	4,28	4,26	

вался над сульфатом натрия, и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме.

*m*-Алкоксибензгидролы получались таким же способом.

**Диалкиламиноэтиловые эфиры *o*-алкоксибензгидролов.** 1. Смешивались эквимолекулярные количества *o*-алкоксибензгидрилхлоридов и диалкиламиноэтанола в абсолютном толуоле. Образовавшаяся четвертичная соль нагревалась в течение 3—4 часов на масляной бане при 150—160°. Остаток после отгонки толуола обрабатывался насыщенным раствором поташа, экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался сульфатом натрия. После отгонки эфира аминоэфир перегонялся в вакууме.

2. В среде абсолютного толуола кипячением в течение 12—15 часов из расплавленного металлического натрия и *o*-алкоксибензгидрола получался алкоголят. К нему же добавлялся свежеперегнанный диал-

киламиноэтилхлорид с 20%-ным избытком. Для завершения реакции кипячение продолжалось в течение 15—20 часов. После обычной обработки вещества перегонялись в вакууме.

### В ы в о д

Осуществлен синтез 10 новых  $\beta$ -диалкиламиноэтиловых эфиров *o*-,*m*-алкоксибензгидролов.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 9 III 1963

### Հ. Լ. Մեջոյան և Ն. Մ. Մորոզովա

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՊԱՐՁ ԱՄԻՆԱԵԹԵՐՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՍՈՒՄ

Հաղորդում IV: Մի քանի *o*-,*m*-ալկոքսիբենզհիդրոլների դիալկիլամինաեթերները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ի նկատի ունենալով այն հանգամանքը, որ ալկոքսիբենզհիդրոլների դիալկիլամինոէթիլ եթերների ալկոքսի խմբի ալկիլալին շղթայի երկարացման ու ճյուղավորման հետ զուգընթաց տեղի է ունենում ֆարմակոլոգիական ազդեցության փոփոխություն, և նպատակ ունենալով այս հարցի ավելի մանրամասն ուսումնասիրությունը, կախված բենզոլի օդակում ալկոքսի խմբերի դասազան տեղադասավորումից, սինթեզվել են մի քանի *o*-,*m*-ալկոքսիբենզհիդրոլների դիալկիլամինոէթիլեթերները:

Վերոհիշյալ ամինաեթերների քլորհիդրատների և չորրորդական ամոնիումական աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունների տվյալները կհաղորդվեն առանձին:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Լ. Մեջոյան, Ն. Մ. Մորոզովա, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 553 (1962).
2. Օ. Լ. Մեջոյան, Գ. Մ. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 357 (1960).

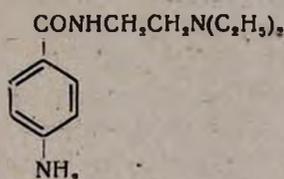
А. А. Арози, Р. Ш. Аршакян и Т. Р. Овселян

## Синтез некоторых аминоалкилами́дов *n*-алкаминобензойных кислот

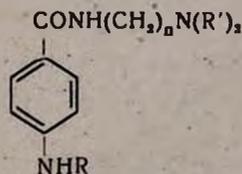
Общее охлаждение больных при операциях на сердце, легких и центральной нервной системе, а также введение в клиническую практику циклопропанового наркоза, течение которого нередко осложняется появлением аритмий, стимулировали поиски новых противоаритмических средств. Последовали сообщения о противоаритмическом действии новокаина при хлороформно-адреналиновых аритмиях. Однако использование новокаина ограничивается его способностью возбуждать центральную нервную систему и угнетать дыхательный центр.

Быстрый гидролиз новокаина в организме навел на мысль, что его антиаритмическое действие обусловлено одним из его метаболитов — *n*-аминобензойной кислотой или диэтиламиноэтанолом [1]. В дальнейшем было установлено, что последний обладает противоаритмической активностью, меньшей, однако, чем у новокаина [2].

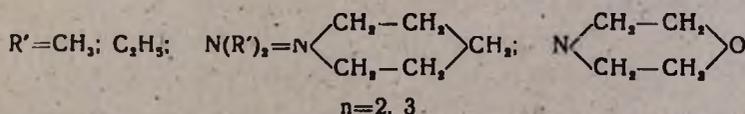
В 1950 г. Марк и другие сообщили [3], что среди изученных ими эфиров и амидов наиболее активным является диэтиламиноэтил-амид *n*-аминобензойной кислоты (новокаи́намид, прокаина́мид), обладающий низкой токсичностью и устойчивостью:



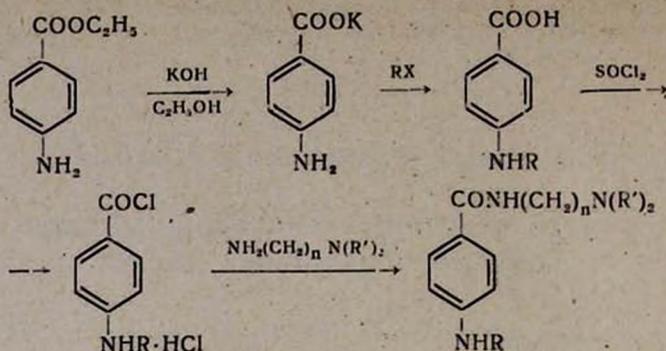
Исходя из этих данных, было интересно синтезировать аналоги новокаи́намида общей формулы:



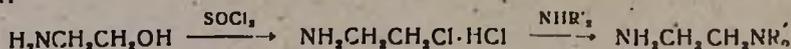
$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; \text{изо-C}_3\text{H}_7; \text{C}_4\text{H}_9; \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$



Синтез осуществлялся по следующей схеме:



Необходимые диалкиламиноэтиламина получены из моноэтаполамина:



$\beta$ -(Пиперидил-1)- и  $\beta$ -(морфолил-4)-пропиламина синтезированы восстановлением соответствующих нитрилов алюмогидридом лития. Мы исследовали также гидрирование этих нитрилов на стандартном промышленном катализаторе (никель на окиси хрома). Опыты показали, что указанным катализатором при 100–120° и давлении 60–80 атм. в среде 10 н. метанолового раствора аммиака нормально восстанавливаются только  $\beta$ -(морфолил-4)- и  $\beta$ -(пиперидил-1)-пропионитрилы. Идентичность диаминов, полученных двумя путями, нами установлена сравнением физико-химических констант, а также инфракрасных спектров поглощения\* (см. рис. 1, 2).

При гидрировании  $\beta$ -диалкиламинопропионитрилов в указанных условиях помимо соответствующих диаминов образуется большое количество низкокипящей фракции, представляющей собой, вероятно, смесь продуктов расщепления по связи C—N.

Можно полагать, что аналогичное явление наблюдается и при восстановлении этих нитрилов никелем Ренея, так как, согласно литературным данным, восстановление этих нитрилов проводится обычно с помощью кобальта Ренея [4].

Аминоамиды *n*-алкаминобензойных кислот синтезированы взаимодействием хлоргидратов хлорангидридов этих кислот с соответствующими диаминами.

Все полученные аминоамиды *n*-алкаминобензойных кислот представляют собой густые светло-желтые жидкости, часть которых при стоянии кристаллизуется.

С целью испытаний противозаритмических свойств получены их растворимые в воде хлоргидраты.

Противоаритмические свойства препаратов изучены в отделе фармакологии и биохимии животных В. М. Авакяном и Л. А. Манукян. Полученные результаты опубликованы отдельно [5].

\* Спектры сняты в отделе элементарного анализа и физических констант ИТОХ Л. В. Хажакяном и Г. Л. Григоряном. Аппарат ИКС 11, призма NaCl.

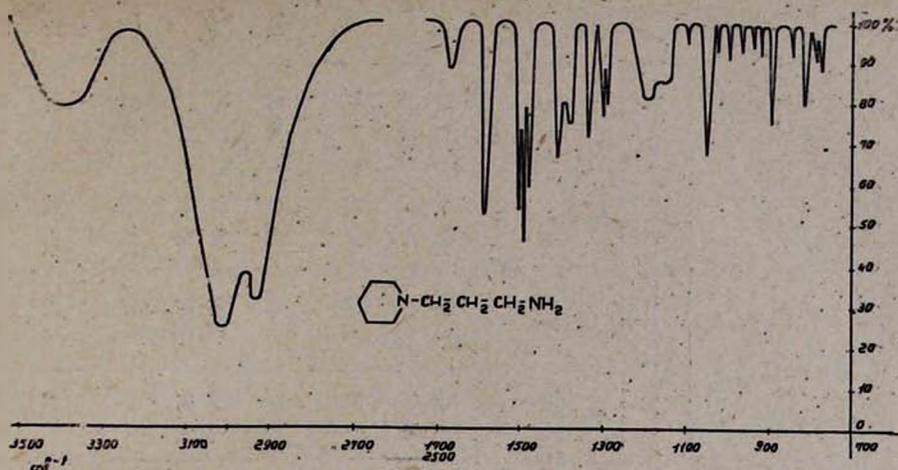


Рис. 1.

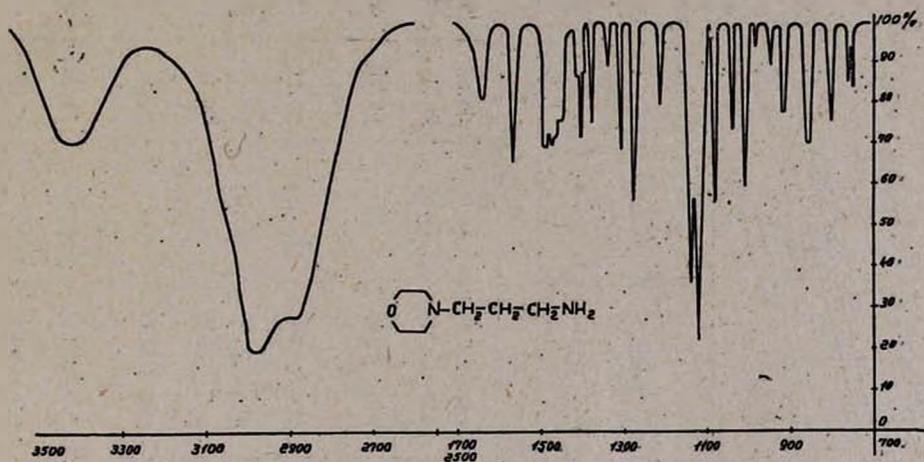


Рис. 2.

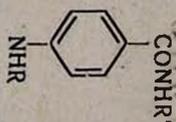
### Экспериментальная часть

*p*-Алкаминобензойные кислоты получены нагреванием калиевой соли *p*-аминобензойной кислоты с алкилгалогенидами в водной среде [6].

Хлоргидраты хлорангидридов *p*-алкаминобензойных кислот получены действием хлористого тионила в среде бензола при температуре ниже 5° [6].

Диалкиламиноэтиламыны получены взаимодействием в метаноловой среде вторичных аминов и хлоргидратов диалкиламиноалкилхлоридов в автоклаве при 70°.

$\beta$ -(Пиперидил-1)- и  $\beta$ -(морфолил-4)-пропиламыны. А. К 0,2 моля алюмогидрида лития, растворенного в 300 мл абсолютного эфира, при перемешивании прикапывают 0,1 моля соответствующего нитрила в 100 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают на водяной бане в те-



Анализ в %

R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Т. пл. в °С	Анализ в %				Т. пл. хлоргидратов в °С		
					C		H			N	
1	2	3	4	5	6 найдено	7 вычислено	8 найдено	9 вычислено	10 найдено	11 вычислено	12
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	22	225—229/2	94—96	66,52	66,34	9,18	8,99	17,55	17,85	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(C <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	27	232—237/2	—	68,17	68,40	9,44	9,56	16,18	15,95	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	20	240—242/2	—	65,73	65,94	8,55	8,64	14,25	14,42	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	30	250—264/4	113—114	70,21	70,54	9,65	9,42	14,47	14,52	188—190
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	36,8	232—235/2	78—80	67,13	67,43	9,53	9,29	16,52	16,85	192—194
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	50	245—249/2	—	69,10	69,27	10,21	9,81	15,40	15,15	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	27	250—262/3	—	67,14	66,85	8,86	8,91	13,86	13,76	175—177
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	45,5	250—263/3	89—91	71,43	71,24	9,94	9,63	13,71	13,84	181—183
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29	228—232/2	—	67,22	67,43	9,29	9,29	16,66	16,85	—
изо-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	41,2	240—242/3	—	69,12	69,27	9,96	9,81	15,31	15,15	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
изо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$	29	250—252/2	—	66,72	66,85	8,87	8,91	13,73	13,76	203—205
изо-C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	40,3	257—260/2	97—99	71,07	71,24	9,71	9,63	13,57	13,84	95—98
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_2)_2$	43,6	235—239/2	84—86	68,21	68,48	9,31	9,56	15,75	15,95	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	32,1	270—272/6	—	69,81	70,06	9,75	10,03	14,87	14,42	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$	40,7	255—258/2	—	67,72	67,67	9,17	9,15	13,11	13,15	158—160
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	50,0	280—283/6	78—80	72,16	71,88	10,00	9,84	13,38	13,23	172—174
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_2)_2$	26	234—238/2	—	69,57	69,27	10,10	9,81	15,46	15,14	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	42	255—259/3	—	71,01	70,77	10,55	10,22	13,96	13,75	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{O}$	32,4	265—268/3	120—122	68,33	68,41	9,30	9,39	12,66	12,59	178—179
изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	$(\text{CH}_2)_2 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	40	287—290/5	95—97	72,36	72,46	10,03	10,03	12,90	12,67	—

чение 6—7 часов. Затем при охлаждении добавляют 25 мл воды и 25 мл 10%-ного раствора едкого натра, декантируют эфирный слой, а осадок несколько раз промывают эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над прокаленным серноокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Т. кип.  $\beta$ -(пиперидил-1)-пропиламина 66—70°/3 мм. Выход 70,0%,  $d_4^{20}$  0,9003;  $n_D^{20}$  1,4750. По литературным данным [7],  $d_4^{20}$  0,9024;  $n_D^{20}$  1,4757. Т. кип.  $\beta$ -(морфолил-4)-пропиламина 81—84°/4 мм. Выход 49,3%,  $d_4^{20}$  0,9952;  $n_D^{20}$  1,4772. По литературным данным [8],  $d_4^{20}$  0,9991;  $n_D^{20}$  1,4755.

Б. В качающийся автоклав помещают 0,15 моля соответствующего нитрила, 100 мл 10 н. раствора аммиака в метаноле, 6 г катализатора — никеля на окиси хрома. В автоклав подают водород до 80 атм. и при непрерывном покачивании нагревают до 120°. Необходимое количество водорода (около 6,8 л) поглощается в течение 4—5 часов.

Гидрогенизат отфильтровывают, отгоняют метанол, а остаток перегоняют в вакууме. Выход  $\beta$ -(пиперидил-1)-пропиламина 67,6%,  $d_4^{20}$  0,9033;  $n_D^{20}$  1,4751. Выход  $\beta$ -(морфолил-4)-пропиламина 67,7%,  $d_4^{20}$  0,9939;  $n_D^{20}$  1,4770.

*Аминоалкиламиды *n*-алкаминобензойных кислот.* В колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают 0,065 моля хлоргидрата хлорангидрида *n*-алкаминобензойной кислоты, 100 мл абсолютного бензола, перемешивают в течение 30 минут и прибавляют 0,078 моля диамина в 20 мл бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение 6 часов. По охлаждению приливают 30 мл воды (для растворения образовавшегося осадка) и несколько капель соляной кислоты до кислой реакции. Отделяют водный слой и подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром и сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме.

Выходы и некоторые физико-химические данные полученных соединений приведены в таблице.

### В ы в о д ы

1. С целью испытаний противоаритмических свойств синтезировано 20 аминоамидов *n*-алкаминобензойных кислот.

2. Исследовано гидрирование некоторых  $\beta$ -аминозамещенных пропионитрилов на стандартном промышленном катализаторе никель на окиси хрома. Установлено, что при этом нормально гидрируются только  $\beta$ -(пиперидил-1)- и  $\beta$ -(морфолил-4)-пропионитрилы.

Հ. Ս. Հարոյան, Հ. Շ. Աբովյան և Թ. Ռ. Հովսեփյան

## ԱՎԿԱՄԻՆՈՒԲԵՆՉՈՅԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԿԻԼԱՄԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մրտի, թոքերի և կենտրոնական ներվային սիստեմի վիրահատումների ժամանակ ընդհանուր սառեցման, ինչպես նաև ցիկլոպրոպանային նարկոզի կիրառումը, որը երբեմն ուղեկցվում է սրտի աշխատանքի առիթմի փոփոխությամբ, պատճառ դարձան հակաառիթմիկ միացությունների սինթեզի բնագավառում տարվող աշխատանքների ընդլայնմանը:

Դեռևս 1950 թ. Մարկը և ուրիշները հաղորդեցին, որ իրենց ուսումնասիրած բաղաձայնությամբ էսթերներից և ամիդներից ամենակատիվը պ-ամինա-րենզոլաթթվի դիէթիլամինոէթիլամինին է (նուվկաինամիդ, պրոկաինամիդ): Պարզվեց նաև, որ նուվկաինամիդը օրգանիզմում կայուն է և ունի ցածր տոքսիկականություն:

Ենթադրվում էր, որ տվյալներից հակառիթմիկ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով մենք սինթեզեցինք պ-ալկիլամինոբենզոլաթթուների մի շարք դիալկիլամինո, ինչպես նաև պիպերիդիլ ու մորֆոլիլալկիլամինոներ:

Սրանց սինթեզի իրականացրել ենք պ-ալկամինոբենզոլաթթուների քլորանիդրիդների քլորիդրատների և համապատասխան առաջնա-երրորդային դիամինների փոխազդեցության միջոցով: Անհրաժեշտ պ-ալկամինոբենզոլաթթուները, ինչպես նաև նրանց քլորանիդրիդների քլորիդրատները ստացել ենք գրականության մեջ նկարագրված ճանապարհներով:

β-(Պիպերիդիլ-1)- և β-(մորֆոլիլ-2)-պրոպիլամինները ստացել ենք վերականգնելով համապատասխան նիտրիլները լիթիումի ալյումահիդրիդով: Մենք ուսումնասիրել ենք նաև այդ նիտրիլների վերականգնումը կատալիտիկ ճանապարհով: Պարզվեց, որ այդ նիտրիլները նիկել-քրոմօքսիդի վրա կատալիզատորի ներկայությամբ վերականգնելիս ստացվում է վերականգնման նորմալ պրոդուկտներ, որոնց իսկությունը էլեմենտար անալիզի և ֆիզիկոքիմիական տվյալներից բացի հաստատված է նաև ինֆրակարմիր սպեկտրների համեմատության միջոցով:

β-Դիմեթիլ- և β-դիէթիլամինոպրոպիոնիտրիլները նույն պայմաններում վերականգնելիս համապատասխան դիամիններից բացի ստացվում են զգալի քանակությամբ ցածր թորվող պրոդուկտներ, որոնք ըստ երևույթին իրենցից ներկայացնում են C—N կապի ճեղքումից ստացված միացություններ:

Ընդամենը սինթեզված են պ-ալկամինոբենզոլաթթուների 20 ամինոամիդներ և նրանց ջրում լուծելի քլորիդրատները:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. B. Brodie, P. A. Lief, R. Poet, J. Pharmacol. Exptl. Therap. **84**, 359 (1948).
2. G. B. Rosenberg, J. Pharmacol. Exptl. Therap. **85**, 18 (1949).
3. L. C. Mark, H. J. Kayden and oth., J. Pharmacol. Exptl. Therap. **102**, 5 (1951).

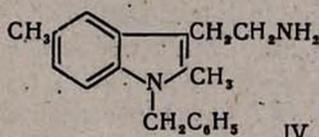
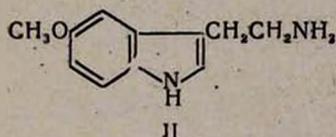
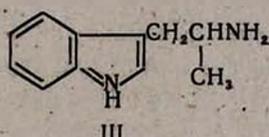
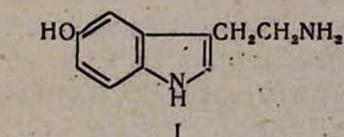
4. A. *Lespagnol*, J. *Cheymol*, E. *Cuingnet*, Congr. Sci. Pharm. 1959, 194 [С. А. 56, 5830L (1962)].
5. А. Л. Мнджоян, В. М. Авакян, Л. А. Манукян, Изв. АН АрмССР (биологические науки) 18, (1963).
6. А. Л. Мнджоян, ЖОХ 18, 1033 (1946).
7. H. V. *Finch*, S. A. *Ballard*, U. S. 2,540,928 (1951) [С. А. 46, 4563h (1952)].
8. W. P. *Utermohlen*, J. and C. S. *Hamilton*, J. Am. Chem. Soc. 63, 156 (1941).

А. Л. Мнджоян и Г. Л. Папаян

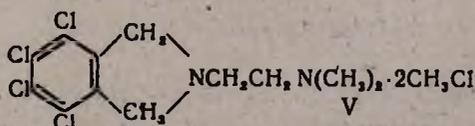
## Исследования в области производных индола

Сообщение IX. N-(3-Индолилэтил)- и N-[3-(5-метоксииндолилэтил)]-изоиндолины

После выделения триптамина и изучения его биологической активности проведено много работ по синтезу различных его аналогов. В основном эти работы сводятся к изменению боковой — аминоэтильной цепи (разветвление, замещение у атома азота и т. д.) и внесению отдельных групп и элементов в разные положения пиррольного и бензольного колец индольного ядра. Отдельные соединения этого ряда обладают ценными биологическими свойствами; из их числа серотонин (5-окситриптамиин) (I), 5-метокси (II)-, α-метилтриптамиин (III) и 1-бензил-2,5-диметилтриптамиин (БАС) (IV) нашли некоторое применение:

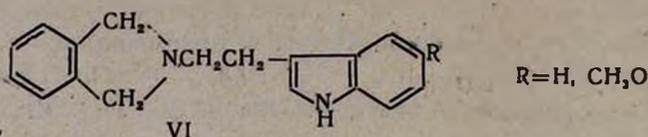


Наряду с триптамином и другими соединениями, содержащими индольное ядро, в последние годы изучаются также соединения изоиндолиновой группы. Эти исследования выявили качественно новое свойство названных соединений. Так, особенно ценным оказалось производное изоиндолина, имеющее при атоме азота диметиламиноэтильный остаток, а в бензольном кольце в положениях 4,5,6 и 7 атомы хлора, Дихлорметилат этого основания (V) под названием Эколид [1] применяется в качестве эффективного средства при лечении злокачественной формы гипертонии:

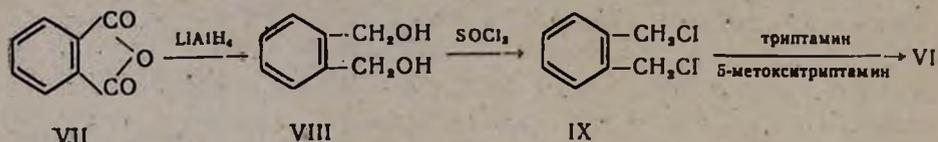


Исследование вышеприведенных групп соединений и их новых аналогов в настоящее время продолжается. Однако до сих пор остаются не изученными соединения, сочетающие в себе фрагменты триптамина и изоиндолина.

С этой точки зрения представлялось интересным синтезировать соединения строения (VI) с целью последующего изучения их фармакологических свойств:



Синтез N-(β-индолилэтил)-изоиндолина и его 5-метоксипроизводного осуществлен по следующей схеме:



Исходным веществом являлся фталевый ангидрид (VII), восстановленный алюмогидридом лития в *o*-ди-(оксиметил)-бензол (VIII).

Этот диол был ранее [2] получен восстановлением монометилового эфира фталевой кислоты или фталида алюмогидридом лития в сухом эфире или тетрагидрофуране; выходы и т. пл. автором не указываются. Диол переведен в соответствующий дихлорид (IX) взаимодействием с хлористым тионилем. Заключительная стадия синтеза — конденсация дихлорида (IX) с триптамином и, соответственно, 5-метокситриптамином проводилась в хлороформном растворе при комнатной температуре.

Была сделана попытка получения тетрахлорпроизводных соединений (VI). Однако при восстановлении 3,4,5,6-тетрахлорфталевого ангидрида алюмогидридом лития вместо ожидаемого тетрахлор-*o*-ди-(оксиметил)-бензола был получен тетрахлорфталид, образовавшийся с низким выходом. Элементарные анализы синтезированных соединений выполнены в аналитическом отделе нашего института С. Н. Тонакяном и Л. К. Хачатрян.

Результаты фармакологического изучения синтезированных соединений будут опубликованы отдельно.

### Экспериментальная часть

***o*-Ди-(оксиметил)-бензол.** В полулитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 11,4 г (0,3 моля) алюмогидрида лития в 250 мл сухого эфира и в течение получаса прикапывают раствор 14,8 г (0,1 моля) фталевого ангидрида в смеси 45 мл сухого диоксана и 100 мл сухого бензола. Смесь при

перемешивании нагревают на водяной бане 6—8 часов. При охлаждении льдом содержимое колбы разлагают добавлением сначала 20—25 мл этилацетата, а затем 25—30 мл воды. Отфильтровывают, фильтр переносят в аппарат Сокслета и в течение 24 часов экстрагируют эфиром. Полученные экстракт и фильтрат высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме при 168—170° и 9 мм; отгон в приемнике кристаллизуется; т. пл. 64—65° (по литературным данным, 64,2—64,8° [3]). Выход 12,4 г, или 90% теоретического количества.

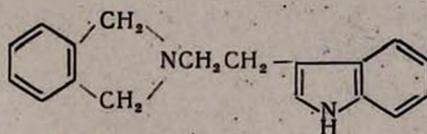
*о-Ди-(хлорметил)-бензол.* В круглодонную 100 мл колбу помещают 13,8 г (0,1 моля) *о-ди-(оксиметил)-бензола* и при охлаждении водой добавляют 50 мл (большой избыток) хлористого тионила, являющегося одновременно реакционной средой. Немедленно начинается бурная реакция с выделением хлористого водорода и сернистого ангидрида. Смесь оставляют на 12 часов при комнатной температуре. Отгоняют избыток хлористого тионила и остаток перегоняют в вакууме при 114—116° и 6 мм.

Отгон при стоянии кристаллизуется. Выход 13,3 г, или 76% теоретического количества, т. пл. 52—54° (по литературным данным, т. пл. 54,6—54,8° [4]).

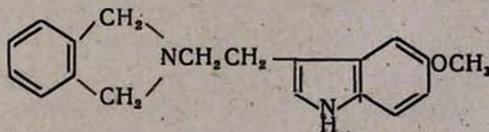
Найдено %: С 55,16; Н 4,77; Cl 39,79

$C_8H_8Cl_2$ . Вычислено %: С 54,86; Н 4,57; Cl 40,57.

Таблица.



Наименование солей	Т. пл. в °С	Анализ в %									
		С		Н		N		Cl		J	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
хлоргидрат	215—217	72,36	72,36	6,36	6,55	9,38	9,58	11,89	12,16	—	—
йодметилат	204—205	56,43	56,33	5,17	5,31	6,93	6,95	—	—	31,45	30,89
йодэтилат	155—156	—	—	—	—	—	—	—	—	30,38	30,38



хлоргидрат	70—72	69,40	69,58	6,39	6,70	8,52	8,32	10,80	10,98	—	—
йодметилат	83—84	—	—	—	—	6,25	6,32	—	—	29,26	29,61
йодэтилат	82—83	—	—	—	—	—	—	—	—	28,34	88,55

**N-( $\beta$ -Индолилэтил)-изоиндолин.** В полулитровую круглодонную колбу помещают раствор 24 г (0,15 моля) триптамина в 300 мл сухого хлороформа и при помешивании постепенно небольшими порциями добавляют 8,75 г (0,05 моля) *o*-ди-(хлорметил)-бензола в 100 мл сухого хлороформа. Через 15—20 минут начинается выделение хлоргидрата триптамина. Для завершения реакции смесь нагревают на водяной бане 10—12 часов. Выпавший хлоргидрат отфильтровывают, а к фильтрату добавляют 200—300 мл сухого эфира; выпадает еще некоторое количество хлоргидрата триптамина.

Затем смесь обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают; т. пл. 215—217°.

Аналогично из 28,3 г (0,15 моля) 5-метокситриптамина и 8,75 г (0,05 моля) *o*-ди-(хлорметил)-бензола получен N-[ $\beta$ -(5-метоксииндолилэтил)]-изоиндолин; т. пл. хлоргидрата 70—72°.

Для фармакологических исследований из хлоргидратов действием алкилйодидов на эфирные растворы аминоксоединений приготовлены также соответствующие йодметилаты и йодэтилаты. Свойства солей приведены в таблице.

## В ы в о д

С целью изучения фармакологических свойств соединений, сочетающих в себе фрагменты триптамина и изоиндолина, синтезированы не описанные в литературе N-( $\beta$ -индолилэтил)-изоиндолин и N-[ $\beta$ -(5-метоксииндолилэтил)]-изоиндолин.

Институт тонкой органической химии  
АН АрмССР

Поступило 19 I 1963

## Ա. Լ. ՄՆԵՐՈՅԱՆ Ե Ն. Լ. ՊՊԱԳՅԱՆ

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IX: N-( $\beta$ -Ինդոլիլէթիլ)- և N-[ $\beta$ -(5-մեթօքսիինդոլիլէթիլ)]-իգոհեղօլիցեեր

## Ա մ փ ո փ ու մ

Տրիպտամինի, ինչպես նաև նրա նոր ածանցյալների ստացման ուղղութիւնը կատարվել են և ներկայումս էլ շարունակվում են աշխատանքները: Կերպին տարիներին դգալի հետաքրքրութիւն են ստացել նաև իզոինդոլինի օղակ պարունակող միացութիւնների սինթեզը և նրանց ֆարմակոլոգիական հատկութիւնների ուսումնասիրութիւնները: Շնորհիվ այդ աշխատանքների շարք ալը կարգի միացութիւններից ընտրվել է մի պրեպարատ, որը էկոլիդ անունով (V) կիրառութիւն է ստացել բժշկական պրակտիկայում հիպերտոնիայի չարորակ ձևերի բուժման ժամանակ:

Սակայն մինչև այսօր չեն սինթեզվել և հետևաբար ուսումնասիրությունները չեն ենթարկվել այնպիսի միացություններ, որոնց մոլեկուլում լինեին ինչպես տրիպտամինի, այնպես էլ իդոինդոլինի ֆրագմենտները:

Այս նկատառումից ելնելով նպատակադրել էինք ստանալ այդ կարգի միացություններ: Սինթեզի համար որպես ելանյութ օգտագործվել են՝ տրիպտամինը և նրա  $\delta$ -մեթօքսիածանցյալը և  $\alpha$ -դի-(քլորմեթիլ)-բենզոլը. վերջինը ստացվել է մեր կողմից մշակված եղանակով՝ ֆեթալաթթվի անհիդրիդը (VII) վերականգնելով լիթիումի ալլումահիդրիդով և ստացված դիոլը (VIII) թիոնիլքլորիդի ալդեհցությունը համապատասխան քլորիդի (IX) վերածելու ճանապարհով:

Համապատասխան ամինների ու դիքլորմեթիլբենզոլի փոխազդեցությունից, չոր քլորոֆորմի միջավայրում, ստացվել են գրականության մեջ չնկարագրված N-( $\beta$ -ինդոլիլէթիլ)- և N-[ $\beta$ -( $\delta$ -մեթօքսիինդոլիլէթիլ)]-ինդոլինները և պատրաստվել նրանց քլորջրածնական աղեր, ինչպես նաև լողմեթիլատներ ու լողէթիլատներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. E. Rosen, V. P. Toohey, A. C. Shabisa, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3167 (1957).
2. Riassunto, Gazz. **87**, 1147 (1957).
3. Colson, Ann. Chim. [6], **8**, 108 (1885).
4. Colson, Ann. Chim. [6] **8**, 106 (1885).

М. Г. Манвелян, К. А. Костанян и А. А. Маргарян

## Исследование ереванита как материала для стекловарения

Поведение ереванита при нагревании

Одним из продуктов, который будет производиться на Разданском горно-химическом комбинате, является ереванит. Последний представляет собой гомогенную смесь аморфного кремнезема и соды, получаемую карбонизацией раствора метасиликата натрия. В настоящее время предполагается выпуск двух видов ереванитов: ереванита-10 и ереванита-25, в которых содержание соды составляет соответственно 10 и 25%. Рассматривая ереванит как материал для варки стекла, необходимо отметить два обстоятельства—аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой, которые имеют исключительное значение для ускорения процессов силикатообразования и стеклообразования при варке стекла.

Реакции, протекающие между кремнеземом и содой в ереваните в твердом состоянии, благодаря их дисперсности и аморфности кремнезема происходят более интенсивно, что приводит к снижению температуры начала реакции. Исследование ереванита как материала для стекловарения диктуется не только отсутствием каких-либо литературных источников в этой области, но и практической необходимостью. С пуском Разданского комбината многие предприятия стекольной промышленности Армении целиком перейдут на использование ереванита.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию ереванита при его нагревании в сравнении с данными по исследованию смеси кварцевого песка и соды.

Такое сравнительное исследование проведено методами термического и петрографического анализов, непрерывного определения потерь в весе и изучением в градиентной печи. Последний метод дает возможность определить зависимость температурной границы стеклообразной фазы от состава смеси. Реакция между кристаллическим кварцем и содой изучалась многими исследователями.

По данным Безбородова и Тыкачинского [1], начало реакции между кристаллическим  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  относится к температуре  $380^\circ\text{C}$ , при  $680\text{--}700^\circ$  реакция происходит с заметной скоростью, при  $790\text{--}900^\circ$  реакция протекает энергичнее, а при  $920^\circ$  и выше выделение  $\text{CO}_2$  прекращается. Репа и Данильченко [2] первичным продуктом при реакции между песком и содой считают образование моносиликата:

натрия, и таким образом, стеклообразование начинается лишь после появления бисиликата натрия, в котором растворяется избыток песка.

Первоначальное исследование активности ереванита по сравнению со смесью кварцевого песка и соды при высоких температурах проводилось в градиентной печи. Опыты проводились в следующем порядке: в градиентную печь с двух сторон ставились лодочки, наполненные одна ереванитом; другая — соответствующей смесью песка и соды. Максимальная температура в центре печи составляла  $1150^\circ$ , по длине лодочки в 25 см происходил перепад температуры до  $500^\circ$ . Лодочки в печи держались в течение одного-пяти часов, после чего быстро снимались и охлаждались в воздухе для фиксации границ стеклообразной фазы.

На рисунке 1 приведены результаты исследования ереванита-2 и соответствующей смеси песка и соды в градиентной печи. Как видно из рисунка, температурная граница стеклообразования в ереваните-25 на  $140 \pm 10^\circ$  ниже, чем соответствующей смеси песка и соды, что свидетельствует о более интенсивном протекании процессов силикатообразования и стеклообразования в ереваните. Для определения зависимости температурной границы стеклообразования от состава ереванита (от соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) нами специально были изготовлены ереваниты различными соотношениями аморфного кремнезема и соды. Одновременно готовились соответствующие смеси песка и соды для сравнительного изучения. На рисунке 2 приведена зависимость температуры стеклообразования от составов ереванитов и смеси кварцевого песка и соды.

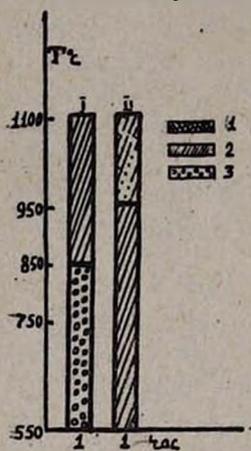


Рис. 1. 1 — стекло;  
2 — спек; 3 — шихта.

Эти кривые составлены на основании графиков рисунка 1, снятых для различных составов ереванитов и смеси кварцевого песка и соды. Время выдержки в градиентной печи, как и в предыдущем случае, составляло 1 час. Каждая кривая является температурной границей стеклообразования, выше которой данная смесь находится в стеклообразном состоянии без присутствия твердой фазы. Как видно из приведенного рисунка, стеклообразная фаза при одночасовой выдержке в ереваните образуется при  $t$  на  $100-200^\circ$  ниже, чем в соответствующей смеси песка и соды. Кроме того, в обеих кривых имеется место минимума температурной границы, лежащей в области составов с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  примерно  $33\%$ , что соответствует соединению  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Как известно из диаграммы состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , наименьшая температура ликвидуса соответствует температуре  $793^\circ$  при содержании около  $74\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ . Полученная температурная граница стеклообразования (рис. 2) в общем согласуется с диаграммой равновесия  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с той лишь разницей, что минимум границ стеклообразования смещен в сторону малого содержания окис

натрия. Возможно, это обстоятельство связано с высокой реакционной способностью смесей, лежащих в области составов соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Отмеченный некоторый сдвиг минимума границы стеклообразования, полученный нами, можно объяснить влиянием образовавшейся жидкой фазы, которая благодаря своей подвижности изменяет температурное распределение в лодочке.

Выделение  $\text{CO}_2$  из ереванита (рис. 3) начинается при сравнительно низких температурах (300—350°). Наиболее энергичный ход реакций между аморфным кремнеземом и содой наблюдается при 400—700°. При тех же условиях в смеси кристаллического  $\text{SiO}_2$  и соды (рис. 4) бурный эффект реакции фиксируется лишь при 800—900°. Этот факт также подтверждает

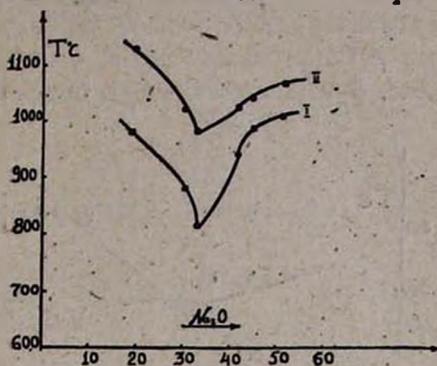


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава ереванита (I) и смеси кварцевого песка и соды (II).

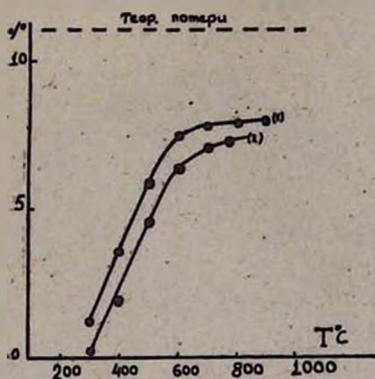


Рис. 3. Кривая потеря веса ереванита при нагревании.

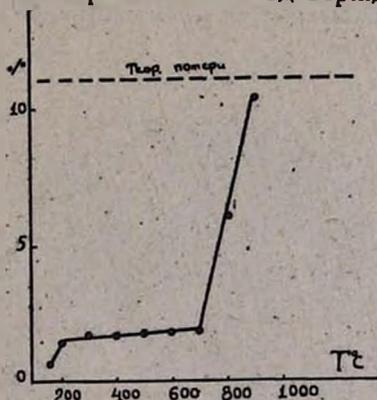


Рис. 4. Кривая потеря веса смеси кварцевого песка и соды при нагревании.

высокую активность аморфного  $\text{SiO}_2$  в ереваните по сравнению с кристаллическим кремнеземом в смеси кварцевого песка и соды. На термограмме смеси кварцевого песка и соды (рис. 5) имеет место эндотермический эффект плавления соды [3].

В отличие от предыдущего случая на термограмме ереванита-25 (рис. 6) не наблюдается эффекта плавления соды, следовательно весь  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  реагирует с аморфным кремнеземом в твердой фазе с образованием силикатов, которые в дальнейшем, с повышением температуры, плавятся с образованием стеклообразной фазы. Активное протекание твердофазных реакций между аморфным кремнеземом и содой в ереваните по сравнению с соответствующей смесью песка и соды подтверждается и петрографическими исследованиями продуктов нагре-

вания этих смесей. При одинаковых условиях в ереваните-10 (рис. 7), нагретом до  $800^{\circ}$ , наблюдаются мелкие отдельные островки аморфного кремнезема, а остальная часть представляет аморфное стекло—результат реакции между содой и аморфным кремнеземом. На микроснимке (рис. 8) соответствующей смеси кварцевого песка и соды наблюдаются

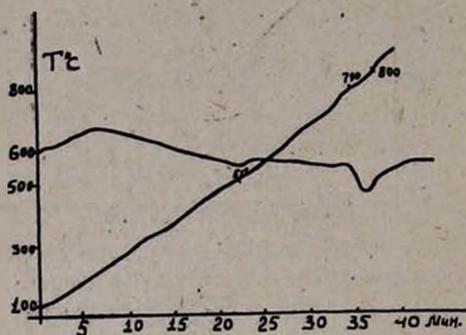


Рис. 5. Термограмма смеси кварцевого песка и соды.

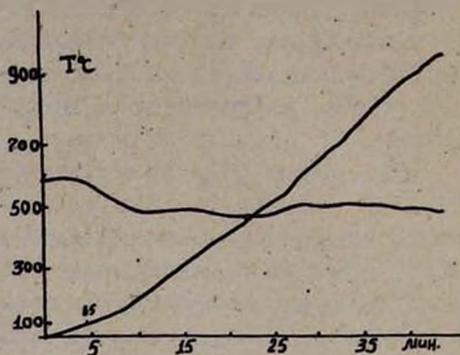


Рис. 6. Термограмма ереванита-25.

зерна кварца, в количественном отношении преобладающие над силикатом.

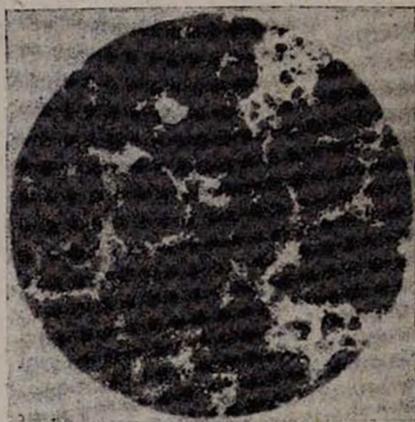


Рис. 7. Микрофотография ереванита, нагретого до  $800^{\circ}$ .

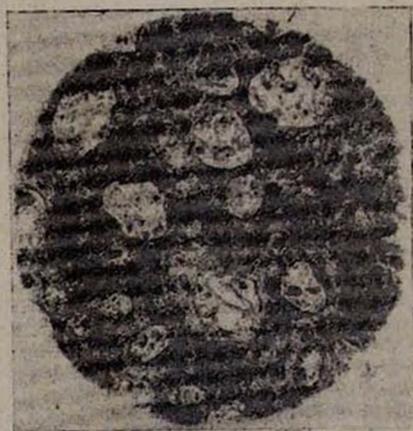


Рис. 8. Микрофотография смеси кварцевого песка и соды, нагретой до  $800^{\circ}$ .

Таким образом, как показывает проведенное исследование, аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой в ереваните способствуют более быстрому достижению равновесия в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , чем в случае кристаллического кремнезема. Последнее обстоятельство имеет важное значение в технологии стекловарения для ускорения процесса варки стекол. Известно, что наиболее медленно протекающей стадией в процессе стеклообразования в силикатных системах является стадия растворения кварцевых зерен в стекле. Этот последний этап в случае ереванита отсутствует—обра-

зовавшийся силикат и аморфный кремнезем, взаимно растворяясь, образуют эвтектические смеси.

Институт химии  
Совнархоза АрмССР

Поступило 23 I 1963

Մ. Գ. Մանվելյան, Կ. Ս. Կոստանյան և Ս. Ս. Մադադյան

## ԵՐԵՎԱՆԻՏԻ՝ ՈՐՊԵՍ ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՄԱՆ ՆՅՈՒԹԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Երևանիտը ստացվում է նեֆելինային սիենիտների Մանվելյանի եղանակով կոմպլեքսային մշակման ժամանակ և իրենից ներկայացնում է ամորֆ սիլիկանոդի և սոդայի խառնուրդ:

Ներկա ուսումնասիրությունը նվիրված է երևանիտի տաքացման ժամանակ տեղի ունեցող փոփոխություններին, որը կատարված է տաքացման ժամանակ կշռի փոփոխություններին, թերմոգրամային և պետրոգրաֆիական եղանակներով: Տաքացման ժամանակ երևանիտի փոփոխությունը ուսումնասիրված է նաև գրադիենտային վառարանում: Այդ ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ երևանիտը ավելի ռեակցիոն ընդունակ է, քան կվարցային ավազ + սոդա սովորական խառնուրդը: Այդ ակտիվության շնորհիվ երևանիտում սոդայի և կավանոդի միջև տեղի ունեցող ռեակցիան ընթանում է ավելի ցածր ջերմաստիճաններում՝ կարծր ֆազում: Գրադիենտային վառարանում կատարված փորձերի շնորհիվ հնարավորություն է ստեղծվում ապակու առաջացման ջերմաստիճանային սահմանային կորը արտահայտել կախված երևանիտի բաղադրությունից, որը համընկնում է  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  սիստեմի վիճակի դիագրամի լիկվիդուսի գծի հետ: Տաքացման ժամանակ կշռի փոփոխությունների, թերմոգրամային և պետրոգրաֆիական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ սոդայի և ամորֆ սիլիկանոդի միջև ռեակցիան երևանիտում տեղի է ունենում հիմնականում կարծր ֆազում, մինչդեռ կվարցային ավազ + սոդա խառնուրդում կարծրաֆազ ռեակցիայի դերը չնչին է: Վերջին դեպքում ռեակցիան ընթանում է հիմնականում սոդայի հալումից հետո:

Երևանիտի բարձր ռեակցիոն ընդունակությունը կարևոր նշանակություն ունի ապակու եփման պրոցեսը ինտենսիֆիկացնելու համար, որը կարող է հասցնել ապակու վառարանների արտադրողականության բարձրացմանը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

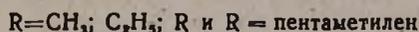
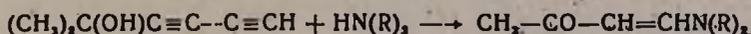
1. М. А. Тыкачинский, Сб. научных работ по стеклу. Промстройиздат, Москва, 1950, 45.
2. А. Е. Репа, Е. Д. Данильченко, ЖПХ 25, 115 (1958).
3. Л. А. Жукина, Сб. научных трудов Белорусского политех. ин-та. 88, 3 (1960).

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

## Взаимодействие аминов с диацетиленовыми спиртами

Ранее в нашей лаборатории было показано, что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам в положении 1,4 с образованием соответствующих аминокетиленовых спиртов [1]. Было известно также, что присоединение аминов к диацетилену приводит к получению β-диалкиламиновинилацетиленов [2].

С целью установления порядка присоединения аминов к диацетиленовым спиртам нами изучено взаимодействие диалкиламинов с диметилдиацетиленовым карбинолом в присутствии воды. При этом установлено, что при нагревании водных аминов и диметилдиацетиленового карбинола на кипящей водяной бане в течение 6 часов вместо ожидаемых аминокетиленовых спиртов получают метил-β-диалкиламиновинилкетон:



Константы полученных аминокетонов хорошо совпадают с литературными данными [3]. Под влиянием серной кислоты метил-β-диэтиламиновинилкетон циклизуется в 1,3,5-триацетилбензол [4]. Для установления химизма образования метил-β-диалкиламиновинилкетонных дополнительных исследования.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие диметилдиацетиленилкарбинола с диэтиламино.* 11 г диметилдиацетиленилкарбинола и 110 г 50%-ного раствора диэтиламина нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 6 часов. Избыток амина удален, остаток подкислен и экстрагирован эфиром. Водный слой органических оснований насыщен поташом. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, высушено сернокислым магнием, и после отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 10,2 г метил-β-диэтиламиновинилкетона с т. кип. 118—119° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,5400,  $d_4^{20}$  0,9365. Пикрат, т. пл. 114—115° (из спирта). По литературным данным, т. кип. 121—125° при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,5378; пикрат, т. пл. 115—116°.

Найдено %: N 10,14; 10,01

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ . Вычислено %: N 9,9.

Аналогично реакция протекает с диметиламином и пиперидином. Метил- $\beta$ -диметиламиновинилкетон—т. кип.  $97-98^\circ$  при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,5539,  $d_4^{20}$  0,9732. Пикрат, т. пл.  $112^\circ$ . По литературным данным, т. кип.  $101-102^\circ$  при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,5562; пикрат, т. пл.  $116-118^\circ$ .

Найдено %: N 11,95; 12,13  
 $C_6H_{11}NO$ . Вычислено %: N 12,24.

Метил- $\beta$ -N-пиперидилвинилкетон—т. кип.  $152-153^\circ$  при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,5728,  $d_4^{20}$  1,0211; пикрат, т. пл.  $123-124^\circ$ . По литературным данным, т. кип.  $154-155^\circ$  при 7 мм,  $n_D^{20}$  1,5730; пикрат, т. пл.  $122-123^\circ$ .

Найдено %: N 9,38; 9,20  
 $C_6H_{15}NO$ . Вычислено %: N 9,16.

*Циклизация метил- $\beta$ -диэтиламиновинилкетона.* Смесь 4 аминovinилкетона и 40 мл 10%-ной  $H_2SO_4$  перемешивалась при 60 в течение 2 часов, затем тщательно экстрагировалась эфиром и высушивалась сернокислым магнием. После отгонки эфира выделено 1,4 г 1,3,5-триацетилбензола с т. пл.  $159-160^\circ$ ; по литературным данным, т. пл.  $162-163^\circ$  [4].

С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 20 IV 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, Ф.МЕТ 9, 107 (1956); ХН 10 347 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960).
2. А. А. Петров, И. А. Маретина, ЖОХ 30, 696 (1960); М. Ф. Шостаковский, И. А. Чепулаева, И. В. Кондратьева, ЖОХ 30, 75 (1960).
3. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 991.
4. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 4 395 (1951).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Վ. Վ. Ազատյան, Ռու. Մ. Գերշենզոն, Ա. Բ. Նալբանդյան, Յուլ-Մեց-Ցուան—Ջրածնի և թթվածնի ազատ ատոմների հայանաբերումը ածխածնի մոնօքսիդի և թթվածնի խառնուրդների նոսրացրած բոցում, էթիլենի փոքրաքանակ հալելու բղձերի ներկայութայամբ . . . . .	201
---	-----

Ա. Գորգանական և անալիտիկ բիմիա

Ս. Ն. Ավազյան—կադմիումի բյուրեղի խառը դիամիդային միացությունների ստացումը . . . . .	205
Գ. Ս. Դալբյուսյան, Մ. Վ. Դարբինյան—Սելենի և տելուրի իոնափոխանակային բաժանումը՝ Հադրոդում I: Սելենի բաժանումը տելուրից կատրոնիաներով և անիոնիաներով աղաթթվային . . միջավայրում . . . . .	211
Հ. Գ. Բաբայան, Է. Ա. Ստյամյան, Ա. Պ. Գյուլնաշյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ս. Ս. Ոսկանյան—Լուծելիության հետազոտումը $K_2SiO_3 - K_2CO_3 - H_2O$ — սխտեմում 0 և 20°C-ի գեպում . . . . .	221
Մ. Ա. Մուբայաջյան— $Mo^{VI} - SCN^{-}$ սխտեմի ուսումնասիրությունը սպեկտրաֆոտոմետրիկ մեթոդով . . . . .	229

Օրգանական բիմիա

Ա. Ն. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան Ս. Պ. Էրմեկջյան, Գ. Մ. Բելյակա—Հեքսիլ սպիրտների ստացումը . . . . .	241
Մ. Հ. Ավետյան, Է. Գ. Դարբինյան, Ս. Գ. Մացոյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերիզացիայի և ստպոլիմերիզացիայի բնագավառում: Հադրոդում XXI V: Պրոպենիլիզոպրոպենիլկետոնի և գինիլիզոպրոպենիլկետոնի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը ակրիլանիտրիլի, վինիլիզենբյուրեղի և 2-մեթիլ-5-գինիլպրիդինի հետ . . . . .	247
Վ. Գ. Ազատյան, Մ. Վ. Վասիլյան, Հ. Տ. Սասյան—Ացետալդեհիդային սպիրտների, Գ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների ածանցյալները՝ Հադրոդում I: Ացետալդեհիդային երրորդային Գ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների սուլֆոնատները . . . . .	257
Հ. Լ. Մեջոյան, Գ. Մ. Պոզոսյան—Հետազոտություններ ամինակետոնների ածանցյալների բնագավառում: Հադրոդում II: a-Ֆենիլ-β-դիալկիլամինո-2(3)-ալկոքսիպրոպիոֆենոններ . . . . .	263
Հ. Լ. Մեջոյան, Ն. Մ. Մորոզով— Հետազոտություններ սյարզ ամինաթերերների ածանցյալների բնագավառում: Հադրոդում IV: Մի քանի օ-, մ-ալկոքսիբենզոհիդրոլների դիալկիլամինաթերերը . . . . .	271
Հ. Ա. Հարոյան, Հ. Շ. Արշակյան, Թ. Ու. Հովսեփյան—այ-Ալկամինոբենզոյաթթուների մի քանի ամինալկիլամինոլների սինթեզը . . . . .	277
Ա. Լ. Մեջոյան, Հ. Լ. Պապայան—Հետազոտություններ ինդոլի ածանցյալների բնագավառում: Հադրոդում IX: N-(β-ինդոլիլէթիլ)- և N-[β-(5-մեթոքսիինդոլիլէթիլ)]-իզոինդոլիններ . . . . .	285

Բիմիական սեխնուդիա

Մ. Գ. Մանվելյան, Կ. Ա. Կոստանյան, Ա. Ա. Մարգարյան—Երևանի տի՛ որպես սպա-կու երկման նյութի ուսումնասիրությունը . . . . .	291
Նամակ խմբադրությանը . . . . .	297

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Общая и физическая химия

- В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, А. Б. Налбандян, Цуй-Мен-Юань*— Обнаружение свободных атомов водорода и кислорода в разреженном пламени смесей окиси углерода и кислорода в присутствии малых добавок этилена . . . . . 201

## Неорганическая и аналитическая химия

- С. Н. Авакян*—Получение смешанных диаминовых соединений хлорида кадмия . . . . . 205  
*Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян*—Ионообменное разделение селена и теллура. Сообщение I. Разделение селена и теллура на катионитах и анионитах в среде растворов соляной кислоты и едкого натра . . . . . 211  
*Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, С. С. Воскьян*—Исследование растворимости в системе  $K_2SiO_3-K_2CO_3-H_2O$  при 0 и 20°C . . . . . 221  
*М. А. Мубаяджян*—Исследование системы  $Mo^{VI}-SCN^-$  спектрофотометрическим методом . . . . . 229

## Органическая химия

- А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян, Г. М. Беляева*—Получение гексильных спиртов . . . . . 241  
*М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацюян*—Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. Сообщение XXIV. Изучение совместной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпирридином . . . . . 247  
*В. Д. Азатян, М. В. Васильян, Г. Т. Есаян*—Производные ацетиленовых спиртов,  $\gamma$ -гликолей многоатомных спиртов. Сообщение I. Синтез сульфозфиров третичных ацетиленовых  $\gamma$ -гликолей и многоатомных спиртов . . . . . 257  
*О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян*—Исследования в области производных аминокетонов. Сообщение II.  $\alpha$ -Фенил- $\beta$ -диалкиламино-2(3)-алкоксипропиофеноны . . . . . 263  
*О. Л. Мнджоян, Н. М. Морозова*—Исследования в области синтеза производных простых аминоэфиров. Сообщение IV. Диалкиламиноэтиловые эфиры некоторых *o*-, *m*-алкоксибензгидролов . . . . . 271  
*А. А. Ароян, Р. Ш. Аршакян, Т. Р. Овсепян*—Синтез некоторых аминокильамидов *p*-алкаминобензойных кислот . . . . . 277  
*А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян*—Исследования в области производных индола. Сообщение IX. N-( $\beta$ -Индолилэтил)- и N-[ $\beta$ -(5-метоксиндолилэтил)]-изоиндолины . . . . . 285

## Химическая технология

- М. Г. Манвелян, К. А. Костанян, А. А. Маргарян*—Исследование ереванита как материала для стекловарения. Поведение ереванита при нагревании . . . . . 291  
Письмо в редакцию . . . . . 297