

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՇԽԱՏԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻՈ

Վ. Դ. Ազատյան (Խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալլուշյան.
Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. Խմբագրի),
Վ. Մ. Քառապան. Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ.
Մանվելյան. Հ. Հ. Զալթիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան.
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), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24



Сдано в производство 9/XI 1964 г. Подписано к печати 17/II 1965 г. ВФ 06515.

Заказ 424. изд. 2493, тираж 800, объем 9 п. л.

Типография Издательства Академии наук Армянской ССР, Ереван, Барекамутян, 24

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

А. Л. Мнджоян (к 60-летию со дня рождения и 35-летию научной и педагогической деятельности)	599
---	-----

Общая и физическая химия

Н. М. Бейлериан, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. III. Механизм реакции гидроперекиси кумола с триэтаноламино	604
К. А. Костаян, Е. А. Ерэнкян — Исследование электропроводности стекол системы K_2O-SiO_2 в широком температурном интервале	613

Неорганическая и аналитическая химия

В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян — Определение селена, теллура и золота в золотосодержащих электролитных шлаках	623
Д. С. Гайбалян, М. В. Дарбиян — Сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах	631
М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили — Сравнительный переход щелочи и глинозема в твердую фазу при обескремнивании калиевых и натриевых алюминатных растворов	636

Органическая химия

Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. IV. О реакции присоединения спиртов к винилацетилену действием алкоголятов	643
В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян — Ди-карбэтоксиметилловые эфиры двуосновных карбоновых кислот	651
А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Г. Дангян — Синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот	656
А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Т. Дангян — Синтез и превращения дилактонов. I. Получение дилактонов 1,6-дизамещенных 3-оксогоксандикарбоновых-1,6 кислот	660
С. А. Вартамян, А. О. Тосунян — Химия ацетиленов. I. Присоединение α -хлорметилловых эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения полученных продуктов	665
С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян — Химия винилацетилена. LIV. Взаимодействие формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами в присутствии катионитов	672
С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXIV. Изучение полимеризации ароматических винилэтинилкарбинолов	676
С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян — Химия винилацетилена. LV. Синтез и превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов	682

- А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян — Экстрагирование уксусной кислоты из гидролизата 699
- А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян, Ж. А. Казарян — Получение поливинилформальдегида из водной дисперсии поливинилацетата. II. Влияние условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата на качество поливинилформальдегида 699

Краткие сообщения

- Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян — Синтез глицидиловых эфиров винилэтипилкарбинолов 703
- В. Д. Азатян — Синтез ди-(трисилил)-циклооктатриена 706
- С. А. Варьян, Л. В. Озанова, Ш. О. Бадалян — Взаимодействие аминов с диалкиленовыми гликолями 709
- Указатель статей 719
- Указатель авторов 731

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- Ա. Լ. Մնջոյան (ծննդյան 60-ամյակի և դիտական ու մանկավարժական գործունեության 35-ամյակի առթիվ) 699

ԸՆԳԻՊՄԵՆՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

- Ն. Մ. Ռեյսերյան, Ս. Կ. Կրիգորյան, Հ. Հ. Չալքիլյան — Ամինների հետ հիդրոպերօքսիդների առաջնությունը կենսոթկանության և կոմպոզիցիոն հիդրոպերօքսիդի հետ արդի-էթանոլում ռեակցիայի ռեակցիայի մեխանիզմը 694
- Կ Ա. Կոստանյան, Ն. Հ. Նոգնիկյան — Հայն ջերմաստիճանային ինտերֆազում K_2O-SiO_2 սխառմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը ուսումնասիրությունը 613

ԱՏՈՐՁԱՆԿԱՆ և ԱՆԱՎԻՍԻԿ ԲԻՄԻՍ

- Վ. Մ. Թառայան, Փ. Մ. Առստամյան — Սելենի, թելուրի և սելենի որոշումը սպիտակաթուղթի էլեկտրոլիտային շղամանում 623
- Դ. Ս. Գալստյան, Մ. Վ. Դարբինյան — Մի քանի ուժեղ հիմնային ածխածնի և ածխածնի և մոլիբդենի սոլերի համեմատական ուսումնասիրությունը լուծույթում 631
- Մ. Դ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի — Հիմքի և ալյումինիումի օքսիդի համեմատական անցումը կարծր ֆազ կալիումական և նատրիումական ալյումինատային լուծույթների թրվողադրական ժամանակ 636

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

- Դ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան, Ս. Մ. Գոսպարյան — Հետազոտություններ աղետալիսային շարքի միացությունների բնագավառում IV: Ալիֆատիկների աղ-դեցությունը վինիլացետիլենին ալիֆատների միացման առաջնության մասին 643
- Վ. Վ. Դովարյան, Բ. Օ. Չաբոյան — Եթեհիմ կարբոնական թթուների զի-կարբեթ-օքսիմիդային էսթերները 651
- Ա. Հ. Հախնազարյան, Դ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախնազարյան, Մ. Տ. Դանդոյան — 1,6-Եթեհիմալիմիդ 3-բրոմ-3-հեքսան-1,6-դիկարբոնական թթուների թինթիկ 656
- Ա. Հ. Հախնազարյան, Դ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախնազարյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Դիպերոկսիդների սինթեզը և փոխարկումները 1, 1,6-Եթեհիմալիմիդ 3-հեքսան-1,6-դիկարբոնական թթուների զիլալիտների թինթիկ 660

Ա. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թասուցյան — Արցախի ժողովուրդի և զորքերի մասին	665
Ա. Հ. Վարդանյան, Ա. Կ. Փիրեյան, Լ. Հ. Ավետյան, Ռ. Վ. Թորմազյան — Վերականգնողական ջանքերի մասին	672
Ա. Գ. Մանուկյան, Ա. Կ. Մանուկյան — Հեռագրառնությունների և համապատասխանող ծառայության մասին	676
Ա. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամգոյցյան, Լ. Գ. Գրիգորյան — Վերականգնողական ջանքերի մասին	682

Քիմիական տեխնոլոգիա

Հ. Ե. Հակոբյան, Ռ. Խ. Բասուցյան — Հիդրոլիզատից բացահայտվող էթերական	693
Հ. Գ. Սյադոյան, Կ. Ս. Քոչարյան, Ա. Հ. Ազիզյան, Ժ. Ա. Ղազարյան — Պոլիմերների ֆորմալեթի մասին	699

Կարճ հաղորդումներ

Լ. Ա. Հակոբյան, Մ. Գ. Ավետյան, Ա. Գ. Մանուկյան — Վերականգնողական ջանքերի մասին	703
Վ. Գ. Ազատյան — Դե-հիդրոլիզացիոնական ջանքերի մասին	706
Ա. Հ. Վարդանյան, Լ. Վ. Օզանովա, Ե. Հ. Բադալյան — Արցախի ժողովուրդի և զորքերի մասին	709
Հաղորդումների ցանկ	713
Հեղինակների ցանկ	720

ԱՐՄԵՆԱԿ ԼԵՎՈՆԻ ՄՆՋՈՅԱՆ

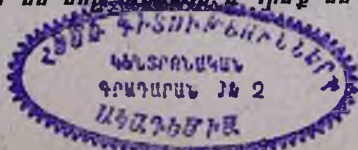
(Մենդյան 60-ամյակի և գիտական ու մանկավարժական գործունեության
35-ամյակի առթիվ)

Ընթացիկ տարվա նոյեմբեր ամսին մեր երկրի քիմիական գիտական հա-
տարակությունը նշեց սովետական խոշոր գիտնական քիմիկոսներից մեկի՝
Հայկական ՍՍՌ Գիտությունների Ակադեմիայի ակադեմիկոս Արմենակ Լևոնի
Մնջոյանի ծննդյան 60 և գիտական ու մանկավարժական գործունեության
35-ամյակը:



Ա. Լ. Մնջոյանի գիտական գործունեությունը վերաբերում է օրգանական
միացությունների կառուցվածքի և նրանց բիոլոգիական ազդեցության սիս-
տեմատիկ և նպատակասլաց հետազոտություններին, որոնք ընդլայնում են
մեր գիտելիքները այդ բնագավառում և հասցրին բժշկական պրակտիկայում
մի շարք բարձրաէջեկտ բուժման միջոցների սինթեզին և ներդրմանը:

Ա. Լ. Մնջոյանը այն գիտնականներից է, որոնք անսպառ եռանդով, բեա-
ծին ընդունակության ուժով, գիտական կողմնորոշումով և կազմակերպչական
վարպետությամբ գիտության մեջ բացում են նոր ուղիներ և հիմք են ստեղ-
ծում գիտության աճման համար:



Մնջոյանի գործունեութեան բնորոշ գիծը հանդիսանում է նրա տեսական և գործնական աշխատանքի միջև եղած կապը:

Ա. Լ. Մնջոյանը ծնվել է 1904 թ. Ղարսի շրջանի Սարիղամիշ գյուղում: 1933 թ. ավարտել է Երևանի պետական համալսարանի բժշկական ֆակուլտետը, իսկ հետո Մոսկվայում ստացել է քիմիա-դեղագործական կրթութուն: Ղեկավարելով Երևանի պետական համալսարանի և Բժշկական ինստիտուտի օրգանական քիմիայի ամբիոնները, նա առաջինը Հայաստանում կազմակերպել է Հայկ. ՍՍՌ ԱԺԿ դեղավարչութեանը կից մի շարք դեղամիջոցների արտադրությունը՝ տեղական հումքից: Հայրենական Մեծ պատերազմի տարիներին Ա. Լ. Մնջոյանը հիմնադրել է գինվորական սանիտարական նշանակութուն ունեցող մի շարք դեղանյութերի արտադրութեան լաբորատորիա: Հետագայում այդ լաբորատորիան վերածվել է ՍՍՌԲ Բժշկական արդյունաբերութեան մինիստրութեան քիմիա-դեղագործական լաբորատորիայի: Այդ լաբորատորիայի լայն արդյունավետ գործունեութեան և գիտական կադրերի աճման շնորհիվ 1955 թ. լաբորատորիան վերափոխվել է Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտի՝ խոշոր գիտահետազոտական կենտրոնի, որի ղերեկտորը և գիտական ղեկավարը մինչև օրս էլ հանդիսանում է Ա. Լ. Մնջոյանը:

Մնջոյանի գիտական գործունեութունը որոշում է քիմիկոսի և բժշկի մասնագիտութունների համակցութունը: 1937 թ. նա պաշտպանել է թեկնածուական դիսերտացիա «Հայաստանի ալրվող թերթաքարերը և նրանց օգտագործումը բժշկական դեղամիջոցների արտադրութեան մեջ» թեմայով: 1944 թ. պաշտպանել է դոկտորական դիսերտացիան՝ տեղական թմրեցնող նյութերի սինթեզի վերաբերյալ: Շփվելով այնպիսի քիմիկոս գիտնականների հետ, ինչպիսիք են ակադեմիկոսներ՝ Օրեխովը, Ռոդիոնովը, Նամյոտկինը, պրոֆեսորներ՝ Ղամբարյանը և Մագիդսոնը, Ա. Լ. Մնջոյանը շարունակում է ռուսական կլասիկ գիտական քիմիայի դպրոցի տրադիցիաները: 1950 թ. Մնջոյանը ընտրվել է Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ թղթակից անդամ, իսկ 1953 թ.՝ Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ իսկական անդամ:

Մնջոյանի առաջին աշխատանքները նվիրված են Հայաստանի բուսական և հանքային հումքի՝ որպես դեղամիջոցների ստացման աղբյուրի ուսումնասիրմանը: Նա հայտնաբերել է երևանյան ուրցի ձախ պտտող կամֆորան, որը օգտագործվում է բժշկական նպատակների համար և հայտնաբերված է թիմոլով հարուստ օշինդրի տարատեսակը, ուսումնասիրել է մեծ թվով ճարպալուղ և ալկալոիդ պարունակող բույսեր, ինչպես և Հայկ. ՍՍՌ ալրվող թերթաքարերը, որոնցից ստացվել է բարձր որակի ալբիտոլ:

Հետագայում Մնջոյանն անցնում է լայն ու ծավալուն հետազոտութունների օրգանական քիմիայի ոլորտների սինթեզի և նրանց բիոլոգիական հատկութունների փորձարկման իր կազմակերպած ինստիտուտում: Այս ինստիտուտի համախմբված գիտական կոլեկտիվի, սեկտորների և բաժինների լավ մտածված աշխատանքների կազմակերպումը Մնջոյանի ղեկավարութեամբ հանգեցրել է ոչ միայն նոր դեղամիջոցների սինթեզին, այլև գիտութեան մեջ հաստատված մի շարք տեսական դրույթների վերանայմանը: Այսպես, ցույց է տրված, որ խոլինալիտիկ միացութունների բիոլոգիական ակտիվութունը որոշող հիմնական ազդակը հանդիսանում է ոչ թե ամինաէսթերների թթվային մասի ռեզինացումը, ինչպես ենթադրում են արտասահմանյան մի

շարք հետազոտողներ, այլ մի մոլեկուլում եղած քիմիական էլեմենտների և խմբերի փոխադարձ դասավորությունն ու ազդեցությունը:

Օրգանական միացությունների բաղադրության և կառուցվածքի ոչ մեծ փոփոխության ազդեցությունը պրեպարատների դործողության ուղղության և ակտիվության վրա ակնհայտ երևում է դիկարբոնաթթուների ածանցյալների (ամինաէսթերներ, ամինաթիոէսթերներ, ամինամիդներ և դիամիդներ) օրինակի վրա: Այս շարքի 500-ից ավելի միացությունների հետազոտությունները հանգեցրին շնչառության խոշոր գրգռիչ «սուրբխուլին» ստեղծմանը, որը տարբերվում է լոբելին ակալոիդից, ցիտիզինից և ցիցիտոնից, պահպանելով ակտիվությունը մաշկային ներարկման ժամանակ: Պրակտիկայում ներդրվել է կուրարեանման դիտրիլ պրեպարատը, որը մեծ կիրառություն է գտել վիրաբուժության և հոգեբուժության մեջ:

Շատ կարևոր և արդյունավետ եղան Մնջոյանի ղեկավարությամբ կատարված հետազոտությունները պարա-ամինա-, պարա-ալկոքսիբենզոլական թթուների ածանցյալների բնագավառում: Դրանք հանգեցրին բարձր ակտիվություն ունեցող մի շարք տեղական թմրեցուցիչների ստացման, ինչպես նաև այն փաստի բացահայտմանը, որ պարա-ալկոքսիբենզոլական թթուները, որոնք մինչև այդ համարվում էին խոլինալիտիկների համար ոչ սպեցիֆիկ, կարող են հիմք ծառայել բարձր խոլինալիտիկ ակտիվությամբ օժտված միացությունների ստացման համար: Այս թթուների և տարբեր կառուցվածք ու բաղադրություն ունեցող ամինասպիրտների միացումով սինթեզվել է խոլինալիտիկների մի մեծ շարք, որի առանձին ներկայացուցիչները ակտիվության տեսակետից չունեն իրենց հավասարը: Այդ միացություններից ամբողջապես պրեպարատն ընդունված է զինվորա-սանիտարական հաստատությունների կողմից: Գանգլիոնը և քվատերոնը ներդրված են բժշկության մեջ՝ ստեղծարարի բուժման համար, որոնցից երկրորդն ավելի լայն կիրառություն է գտել:

Մնջոյանի հետազոտությունների հիմնական օբյեկտներից մեկը հանդիսանում են ֆուրանի ածանցյալները: Ինչպես հայտնի է, այս շարքի միացությունները ելանյութերի մատչելիության շնորհիվ մեծ կիրառություն են գտել: Բայց ֆուրանի և նրա ածանցյալների օգտագործումը որոշ չափով սահմանափակված է նրանց ագիդոֆորային հատկությամբ, որն արգելակում է ուժեղ թթվային միջավայրում ընթացող մի շարք փոխարկումներ: Մասնավորապես այս շարքում չի հաջողվել իրագործել հալոգենալկիլման ռեակցիաները, որոնք օրգանական միացությունների մյուս շարքերում ընթանում են հաջողությամբ: Քանի որ ֆուրանի օդակի 2 դիրքում կարգալկոքսի խմբի ներկայությունը ֆուրանի օդակը դարձնում է թթուների նկատմամբ կայուն, ապա ստեղծվեցին նաև հալոգենալկիլման ռեակցիաների իրականացման հնարավորությունները: Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերների հալոգենալկիլման էսթերների մշակումը և այն օրինաչափությունների ուսումնասիրությունը, որոնք որոշում են այդ ռեակցիաների ընթացքը և ուղղությունը, բացեցին ֆուրանի շարքի նախկինում անմատչելի նոր միացությունների սինթեզի ճանապարհներ: Հալոգալկիլային խմբի ռեակցիոնունակ հալոգենի առումը տարբեր ֆունկցիոնալ խմբերով փոխարինելու ճանապարհով և ստացված պրոդուկտների հետագա փոխարկումներով սինթեզված են ֆուրանի շարքի սպիրտներ, թթուներ և էսթերներ, որոնց հետերոցիկլիկ օդակում կան հալո-

գնն, ակօքսի, մերկապտո, ցիան և այլ խմբեր: Այս միացութիւնների կատալիտիկ հիդրմամբ ստացված են տետրահիդրոֆուրանի շարքի համապատասխան ածանցյալներ: Իրականացված են նաև 5-, 4,5-տեղակալված ֆուրանի ֆորմիլման և ացետիլման ռեակցիաները: Մնջոյանի հետազոտութիւններն ընդգրկում են նաև միացութիւններ տեղակալված քացախաթթուների, բենզոֆուրանի, թիազոլի, բենզիմիդազոլի, պիրիմիդինի, ինդոլի, խինոլինի և ուրիշ հետերոցիկլիկ սիստեմների ածանցյալների դասից: Պրեպարատիվ օրգանական սինթեզի համար նշանակութիւն ունեցող այդ աշխատանքների մի մասը մտել է Մնջոյանի հիմնադրած և խմբագրած «Հետերոցիկլիկ միացութիւնների սինթեզներ» ժողովածուի վեց պրակների մեջ:

Ա. Լ. Մնջոյանի գրչին է պատկանում մոտ 200 գիտական աշխատանք: Նրա խմբագրութեամբ լույս է տեսել Քիմիական միացութիւնների բիոլոգիական հատկութիւնները՝ վերնագրով ժողովածուն, որը ընդգրկում է բենզոլի, ֆուրանի և բենզիմիդազոլի ածանցյալների բիոլոգիական հատկութիւնների և քիմիական կառուցվածքի կապի միջև եղած տվյալները:

Ինստիտուտում սինթեզված պրեպարատների կլինիկական փորձարկումների արդյունքների ընդհանրացման հիման վրա, Մնջոյանի խմբագրութեամբ լույս են տեսել նաև «Դիտրիկներ և նրա կլինիկական կիրառման փորձը», «Գանգլիոտոնը և նրա կլինիկական կիրառման փորձը», «Արփենալը և նրա կլինիկական կիրառման փորձը», «Քվատերոնը և նրա կլինիկական կիրառման փորձը» ժողովածուները:

Գիտահետազոտական գործունեության հետ միասին Մնջոյանը կատարում է նաև գիտական-գրական և հասարակական մեծ աշխատանք: Նա եղել է «Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ Տեղեկագրի (քիմ. գիտութիւնների սերիա)» առաջին խմբագիրը, 1945—49 թթ. ղեկավարում էր Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ օրգանական քիմիայի ինստիտուտը, իսկ 1953—60 թթ. Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ վիցե-պրեզիդենտն էր: Այժմ Մնջոյանը ղեկավարում է Հայկ. ՍՍՌ ԳԱ քիմիական գիտութիւնների բաժանմունքը: Չնայած խիստ զբաղվածութեանը, նա ժամանակ է գտնում կարդալու դասախոսութիւններ աշխատավորության, երիտասարդության և ինտելիգենցիայի համար և սեր է պատվաստում քիմիայի հանգեպ: Քիմիական կադրեր կրթելու և աճեցնելու միշտ եղել է Մնջոյանի ուշադրության կենտրոնում:

Նրա ստեղծագործական էնտուզիազմը և մանկավարժի տաղանդը միշտ դեպի իրեն է գրավել ընդունակ երիտասարդութեանը: Նա պատրաստել է Պետական համալսարանի օրգանիկ-քիմիկոսների շրջանավարտների և իր ղեկավարած լաբորատորիաների աշխատակիցների մի ամբողջ սերունդ: Նրա ղեկավարութեամբ 20 գիտական աշխատողներ պաշտպանել են թեկնածուական դիսերտացիա: Ռեսպուբլիկայում նուրբ օրգանական քիմիայի զարգացման համար գիտական բազայի ստեղծման ուղղութեամբ Մնջոյանը հրակայական աշխատանք է կատարել: Կառուցված է նուրբ օրգանական քիմիայի նոր ինստիտուտը՝ սեկտորների, բաժինների և լաբորատորիաների մի ամբողջ կոմպլեքս, որ կոչված է լուծելու տեսական և գործնական մեծ խնդիրներ: Իր և ուրիշների նկատմամբ խստապահանջ լինելով, Մնջոյանը լի է էներգիայով գիտական այդ մեծ կոլեկտիվի աշխատանքը ղեկավարելու համար:

Պարտիան և կառավարութիւնը բարձր են գնահատել Ա. Լ. Մնջոյանի ծառայութիւնները Հայրենիքի հանդեպ: Նա պարգևատրված է Լենինի և Աշ-

խատանքի Կարմիր Դրոշի շքանշաններով, Հայկ. ՍՍՌ Գիտության վաստակավոր գործիչ է:

Նշելով ակադեմիկոս Ա. Լ. Մնջոյանի ծննդյան 60-ամյակը և գիտական, մանկավարժական ու հասարակական գործունեության 35-ամյակը, Գ. Ի. Մենդելևի անվան Համամիութենական բիմիական ընկերության Հայկական բաժանմունքի վարչությունը, Հայկական ՍՍՌ ԳԱ բիմիական գիտությունների բաժանմունքը և Հայկական ՍՍՌ ԳԱ «Տեղեկագրի (բիմիական գիտություններ)» խմբագրությունը հորելյարին ցանկանում են քաջառողջություն, նոր և մեծ ստեղծագործական հաջողություններ ի փառս Սովետական գիտության:

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян и О. А. Чалтыкян

Кинетика реакций аминов с гидроперекисями

III. Механизм реакции гидроперекиси кумола с триэтаноламином

При взаимодействии гидроперекиси кумола (ГПК) с триэтаноламином (ТЭА) параллельно протекают две реакции второго порядка, суммарная скорость которых выражается эмпирическим уравнением [1]:

$$W_{\text{сум.}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2 \quad (1)$$

Первая—это реакция гидроперекиси и аминоспирта, а вторая—распад гидроперекиси, катализированный тем же аминоспиртом [1]. Исследование влияния щелочи показало, что она действует на скорость второй реакции [2].

Нами сделана попытка выяснить природу частиц, взаимодействующих в элементарных актах обеих реакций (диполь-диполь, диполь-ион или ион-ион), идентифицировать конечные продукты и этим путем представить вероятную схему реакций.

Экспериментальная часть

Методика определения скорости реакции и очистки ГПК и ТЭА описаны ранее [1]. Диоксан перегонялся в токе азота после кипячения в течение шести часов в присутствии нафтената меди для освобождения от гидроперекисей. Отсутствие последних после перегонки проверялось реакцией с двухвалентным железом. Хлористый натрий и сульфат калия перекристаллизованы из бидистиллята.

Зависимость скорости реакции ГПК—ТЭА от диэлектрической постоянной (D) изучалась в системе диоксан-вода с различным содержанием диоксана. Константы скорости реакций приведены в таблице 1.

Приведенные в таблице данные не удовлетворяют уравнению Кирквуда [4]:

$$\ln \bar{k} = \ln \bar{k}_0 - 1/kT \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_H^2}{r_H^3} \right) \cdot D - 1/2D + 1$$

выведенному теоретически для диполь-дипольных реакций (μ в уравнении дипольный момент).

Таблица 1

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

% диоксана в воде	D_{35}^*	D_{30}^*	$(k_1 + k_2)_{\text{эксп.}}$ в л/моль·мин	k_1 в л/моль·мин	k_2 в л/моль·мин
50	34,75	36,25	0,0281	0,0281	0
37,5	44,75	46,25	0,0425	0,0425	0
25	54,75	55,50	0,0671	0,0660	0,0011
12,5	65,00	66,50	0,0926	0,0851	0,0075
0	80,00	80,00	0,1600	0,1020	0,0602

* Значения D смеси диоксан—вода взяты из работы [3].

Влияние нейтральных солей (NaCl и K_2SO_4) на скорость реакции. Кинетические данные приведены в таблице 2. За скоростью реакции следили по убыли концентрации ГПК.

Таблица 2

$$[\text{ГПК}]_0 = 0,04, [\text{ТЭА}]_0 = 0,4, [\text{K}_2\text{SO}_4]_0 = 0,50 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

Время в минутах	0	10	20	30	40	50	60
$10 \cdot \lg [P]/[P-x]$	0	1,82	3,76	5,76	7,55	9,27	11,25

Из этих данных следует, что $k' = 0,042 \text{ мин}^{-1}$ и $k_1 = 0,105 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ ($k_1 = k'/[A]$). В отсутствие K_2SO_4 $k_1 = 0,100 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. В следующем опыте за скоростью следили, определяя количество непрореагировавшего амина в пробах.

Таблица 3

$$[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05, [\text{K}_2\text{SO}_4]_0 = 0,5 \text{ моль/л, } t = 80^\circ$$

Время в минутах	0	50	90	120	160	200	240
$10 \lg [x]/[A-x]$	0	3,26	5,36	7,25	9,57	11,4	12,8

Из данных таблицы получается — $k_1 = 0,110 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. Данные таблиц 2 и 3 показывают, что при первой реакции почти нет солевого эффекта. Однако, как следует из данных таблицы 4, при концентрациях сульфата калия $[\text{K}_2\text{SO}_4]_0 \geq 0,03 \text{ моль/л}$ наблюдается положительный солевой эффект на скорость второй реакции.

При $[\text{K}_2\text{SO}_4]_0 < 0,03 \text{ моль/л}$ солевого эффекта не наблюдается. При замене сульфата калия хлористым натрием наблюдается отрицательный солевой эффект: при $[\text{NaCl}]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$, т. е. при $\sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu} = 0,12$, $k_2 = 0,049$ (вместо 0,059).

Откладывая на оси ординат — $\lg k_2$, а на оси абсцисс $\sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu}$, получаем прямую линию (рис. 1) с тангенсом угла наклона $+1,1$ в случае K_2SO_4 (ниспадающая ветвь) и $-0,9$ в случае NaCl (восходящая ветвь),

Таблица 4

[ГПК]₀ = [ТЭА]₀ = 0,05 моль/л, t 80° (анализ по ГПК)

$[K_2SO_4]$ в моль/л	$\sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu}^*$	$(k_1 + k_2)_{\text{эксп.}}$ в л/моль·мин	k_2 в л/моль·мин
0	0	0,159	0,059
0,030	0,230	0,159	0,059
0,069	0,300	0,165	0,065
0,100	0,355	0,180	0,080
0,200	0,435	0,194	0,094
0,400	0,520	0,225	0,125
0,500	0,550	0,235	0,135
0,600	0,580	0,248	0,148

Природа конечных стабильных продуктов реакций ГПК с ТЭА определялась с помощью двух параллельных опытов: одного с большим избытком амина, чтобы подавлять вторую, некатализируемую амином реакцию, и второго с равными начальными концентрациями реагентов. В обоих случаях реакцией динитрофенилгидразина установлено наличие среди продуктов реакции соединений с карбонильной группой. Температура плавления соответствующего гидразина (желто-коричневого цвета) выше 200° (т. пл. динитрофенилгидразина 184°, а гидразонов ацетона и ацетальдегида еще ниже). При внесении в реакционную систему раствора хлорного железа после завершения реакции фиолетовая окраска, характерная для фенола, не появляется. Следовательно, конечными продуктами реакции ГПК + ТЭА фенол, ацетон и ацетальдегид не являются. Манометрически установлено, что при 80° нет выделения газа в ходе реакции, когда $[ТЭА]_0 \gg [ГПК]_0$. Однако при $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л и 80° выделяется газ, по-видимому, кислород. Это показывает, что газ выделяется вследствие второй реакции, т. е. при катализируемом распаде гидроперекиси кумола.

А. *Продукты первой реакции.* Реакция ставилась при 80° и $[ГПК]_0$ и $[ТЭА]_0 = 0,05$ и 0,5 моль/л соответственно. Общий объем раствора 0,5 л. После полного расходования ГПК (по данным йодометрического определения) полученный слабо-желтый раствор экстрагировался эфиром. После удаления эфира экстракт перегонялся при пониженном давлении. Получилось только одно бесцветное вещество,

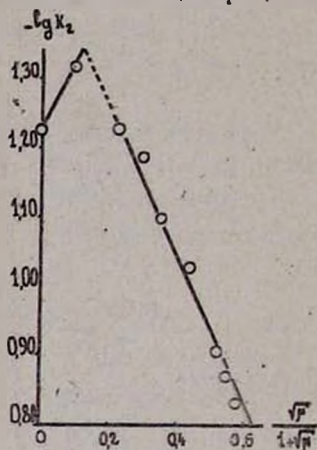


Рис. 1.

* μ -ионная сила раствора, а $-\lg \gamma \sqrt{\mu}/1 + \sqrt{\mu}$ приближенное уравнение Хьюккеля [5].

кипящее при 124—128°, состава: С 79,14 и Н 8,77%. ИК-спектр показал наличие валентных колебаний следующих связей: С—Н в области 3030—3080 см^{-1} , деформационные колебания С—Н в области 690—710, 1000—1125 см^{-1} и С=С (ароматическая) в области 1600 и 1500 см^{-1} . Эти данные показывают наличие бензольного кольца. Получено поглощение в области 1365—1385 см^{-1} , показывающее деформационные колебания $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Кроме указанных областей имеется также поглощение при 3340 см^{-1} , что соответствует связи ОН. Все это дает основание предположить, что полученное при первой реакции вещество— α,α -диметилбензиловый спирт ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), для которого вычислено С 79,40 и Н 8,82%. После экстракции эфиром водный слой освобождался от воды перегонкой в токе азота при пониженном давлении. Оставшаяся темно-коричневая жидкость не перегонялась даже при остаточном давлении в 2 мм рт. ст. и при 150° в атмосфере азота. Жидкость хорошо растворяется в метаноле, и после добавления двукратного объема эфира образуются почти бесцветные кристаллы. Кристаллическое вещество хорошо растворяется в воде, и добавлением динитрофенилгидразина образуется желтый осадок (гидразон), указывающий на содержание группы $>\text{C}=\text{O}$. При анализе

найден С 48,0, Н 8,85 и Н 8,91%. Предполагается, что вещество является аминокальдегидом ($(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_2\text{CHO}$), для которого вычислено С 48,97, Н 8,84 и Н 9,52%.

Б. *Продукты суммарной реакции.* Опыт проводился при 80° и $[\text{ГПК}]_0 = [\text{ТЭА}]_0 = 0,05$ моль/л. Общий объем раствора 0,5 л. Смесь обрабатывалась после полного расходования ГПК. После экстракции эфиром в водном слое обнаружен только аминокальдегид $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_2\text{CHO}$. В ИК-спектре эфирного экстракта кроме описанных выше валентных колебаний появилось поглощение при 830 и 890 см^{-1} , характерное для связи $-\text{O}-\text{O}-$, т. е. для перекисных соединений.

При исследовании каталитического распада ГПК в среде безводной уксусной кислоты Карашом и сотрудниками [6] установлено, что образуется перекись кумола с выходом 20—35%: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Это вещество не выделяет иода из иодистого калия при температуре меньше 100°. Мы повторили опыт. ИК-спектр продуктов реакции после расхода ГПК показал наличие полосы поглощения при 830 см^{-1} . Это дает основание предполагать, что полученное нами вещество, поглощающее свет при 830 и 890 см^{-1} ,—перекись кумола. Получено также слабое поглощение в области 1060—1150 см^{-1} , характерное для эфирной связи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Из приведенных данных можно сделать следующие заключения:

Продуктами первой реакции являются α,α -диметилбензиловый спирт ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) и аминокальдегид ($(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NCH}_2\text{CHO}$).

Главными продуктами суммарной реакции являются α,α -диметилбензиловый спирт, указанный аминокальдегид, кислород и перекись.

кумола, а также, возможно, дикумиловый эфир $((C_6H_5)C(CH_3))_2O$ (предполагается на основании наличия связи $-C-O-C-$).

Каталитическое влияние ТЭА на распад ГПК. Нами было предположено [1, 2], что ТЭА не только реагирует с ГПК, но одновременно и катализирует ее распад. Если предположение верно, то нужно доказать, что при второй реакции количество ТЭА во времени не меняется. Опыты ставились при 25 и 30°. Оказалось, что при 25° и $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0,05$ моль/л реакция ГПК с ТЭА вообще не протекает. При 30° и $[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, независимо от исходной концентрации амина, функция $[x]/[A - x]$ — время прямолинейна; из тангенса наклона этой функции вычислена константа скорости. Зависимость константы скорости от исходных концентраций ТЭА показана в таблице 5.

Таблица 5

$[ГПК]_0 = 0,05$ моль/л, t 30°						
$[ТЭА]_0 \cdot 10^2$ в моль/л	5	3,5	2,5	2,0	1,5	1,0
$k \cdot 10^3$ в л/моль·мин	16,5	16,0	15,5	13,0	8	3,03

Как видно из данных, в интервале исходной концентрации ТЭА $(2-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л значение константы скорости меняется мало. Иодометрический и ацидиметрический анализы показали, что при расходе ГПК более 10% от исходного количества расход ТЭА не превышает 1%.

Обсуждение результатов

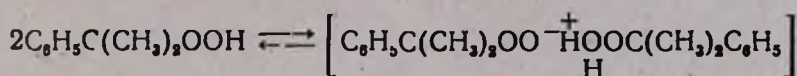
Таким образом, диэлектрическая постоянная среды очень сильно влияет на скорость обеих реакций, причем в большей степени на скорость второй. Экспериментальные данные не удовлетворяют уравнению Кирквуда, следовательно в элементарном акте реакции нет взаимодействия диполь-диполь. Отсутствие солевых эффектов в первой реакции показывает, что ионы в элементарном акте не взаимодействуют. Отсюда следует, что с уменьшением диэлектрической постоянной среды либо затрудняется образование комплекса ГПК—ТЭА, либо значительно замедляется распад этого комплекса. Для второй реакции, по-видимому, уменьшение диэлектрической постоянной среды способствует образованию димера, но он не диссоциирует на ионы. Тот факт, что реакция ГПК с аминами не протекает в органических растворителях [1], по-видимому, обусловлен низкой диэлектрической постоянной последних.

Интересен характер влияния нейтральных солей $NaCl$ и K_2SO_4 на скорость реакции. Прямые измерения показывают, что первая реакция не протекает между заряженными частицами. При прибавлении $NaCl$ к реакционной смеси вторая, катализируемая реакция замедляется,

т. е. имеет место отрицательный солевой эффект. Из общей теории известно, что:

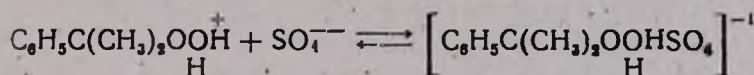
$$\lg k = \lg k_0 + A \cdot Z_A \cdot Z_B \sqrt{\mu} / 1 + \sqrt{\mu} \quad (2)$$

для умеренно концентрированных растворов электролитов, где $A \approx 1$. Ясно, что при $Z_A \cdot Z_B < 0$ имеет место отрицательный солевой эффект. Кроме того, тангенс угла наклона прямой $\lg k - \sqrt{\mu} / 1 + \sqrt{\mu}$ должен равняться произведению зарядов $Z_A \cdot Z_B$. При замене NaCl сульфатом калия (электролит, 1:2) наблюдается, наоборот, положительный солевой эффект. Из рисунка 1 можно видеть, что в случае применения NaCl $Z_A \cdot Z_B = -0,9$ (~ -1). Следовательно, либо $Z_A = +1$ и $Z_B = -1$, либо $Z_A = -1$ и $Z_B = +1$, а в случае K_2SO_4 $Z_A \cdot Z_B = +1,1$ ($\sim +1$), т. е. $Z_A = Z_B = +1$, либо $Z_A = Z_B = -1$. По нашему представлению, первичный акт второй реакции таков:



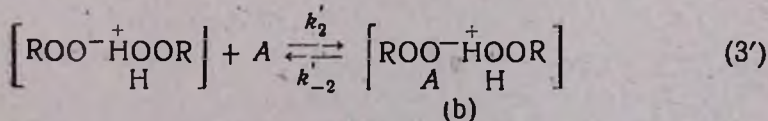
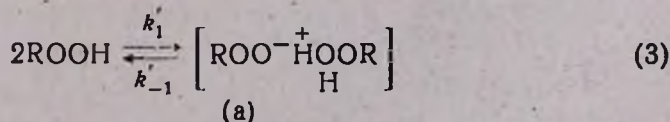
Если представить, что вторая реакция протекает между указанными противоположно заряженными частицами $C_6H_5C(CH_3)_2OO^-$ и $C_6H_5C(CH_3)_2OOH_2^+$, то легко можно объяснить отрицательный солевой эффект. В таком случае угловой коэффициент, действительно, будет равняться -1 .

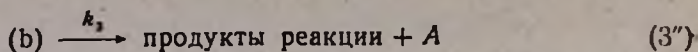
Ускоряющее действие K_2SO_4 можно объяснить с помощью теории ионных ассоциаций [7]:



На основании такого предположения вторая реакция должна в присутствии K_2SO_4 протекать между отрицательно заряженными частицами $C_6H_5C(CH_3)_2OO^-$ и $(C_6H_5C(CH_3)_2OOH_2 \cdot SO_4)^-$. В этом случае должен иметь место положительный солевой эффект с угловым коэффициентом $+1$. Такое представление делает понятным также сильное влияние диэлектрической постоянной среды на скорость второй реакции. Кроме того, объясняется влияние щелочи [2], которая, отнимая протон от димера, направляет распад последнего в сторону продуктов реакции.

Приведенные экспериментальные данные подчеркивают правдоподобность кинетической схемы в работе [2]:





(A — молекула ТЭА). Из последней реакции следует:

$$W_2 = k_3 [b] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 (A)}{k_{-1} (k_{-2} + k_3) + k_2 \cdot k_3 (A)} \cdot (\text{ROOH})^2 \quad (4)$$

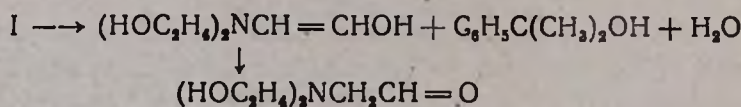
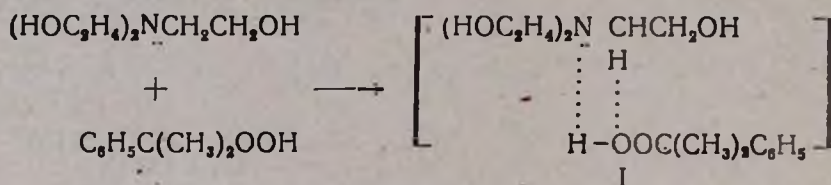
При

$$k_2 \cdot k_3 (A) \gg k_{-1} (k_{-2} + k_3) \quad W_2 = k_1 \cdot (\text{ROOH})^2 \quad (5)$$

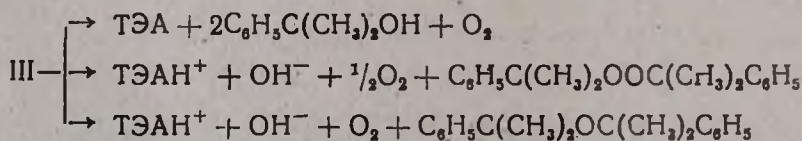
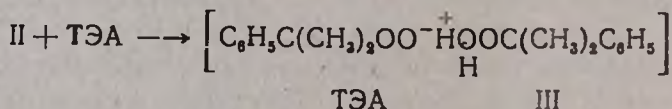
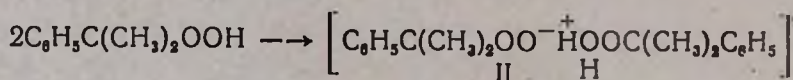
т. е. скорость второй реакции, катализированной аминоспиртом, становится независимой от концентрации последнего.

Химизм реакции ГПК—ТЭА можно представить следующим образом:

Первая реакция. Исходя из спектроскопических измерений [8], можно утверждать, что первичный акт реакции ГПК—ТЭА—образование комплекса гидроперекись—амин через водородную связь (в случае симметричных перекисей предполагается, что комплексообразование протекает между азотом амина и перекисными кислородами), что может привести к образованию пятичленного кольца с участием кислорода перекиси и аминного водорода, находящегося у α -углерода в молекуле амина:



Вторая реакция



Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան և Հ. Հ. Ջալիկյան

ԱՄՆԵՐԻ ՇԵՏ ՇԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

III. Կումոլի հիդրպերօքսիդի նեո տրիէթանոլամինի ռեակցիայի մեխանիզմը

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Մենք ցույց ենք տվել, որ ջրային լուծույթներում կումոլի հիդրպերօքսիդի և տրիէթանոլամինի միջև միաժամանակ ընթանում են երկու ռեակցիաներ՝

$$W_{\text{total}} = k_1 [P - x] [A - x] + k_2 [P - x]^2.$$

Նպատակ ունենալով բացահայտել այդ ռեակցիաների էլեմենտար ակտերում մասնակցող մասնիկների բնույթը, ուսումնասիրել ենք միջավայրի դիէլեկտրիկ հաստատունի և իոնական ուժի ազդեցությունը կումոլի հիդրպերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագություն վրա:

Մեր փորձերից հետևում է, որ միջավայրի դիէլեկտրիկ հաստատունի փոքրացման հետ նվազում է ռեակցիաների արագությունը, առանձնապես մեծ չափով՝ երկրորդ ռեակցիայինը: Նախորմի քլորիդի՝ 1:1 տիպի էլեկտրալիտի ազդեցության ուսումնասիրությունից հետևում է, որ տեղի ունի բացասական աղային էֆեկտ, իսկ նատրիումի քլորիդը 1:2 տիպի էլեկտրալիտով կալիումի սուլֆատով փոխարինելիս՝ դրական աղային էֆեկտ: Առաջին ռեակցիայի համար լրիվ բացակայում է աղային էֆեկտը: Այս տվյալներից կարելի է եզրակացնել, որ առաջին ռեակցիան ընթանում է ամինի և հիդրպերօքսիդի չից-քավորված մոլեկուլների միջև, իսկ երկրորդ ռեակցիայի էլեմենտար ակտում իրար հետ են փոխազդում տարանուն լիցք ունեցող իոններ, ըստ որում այդ երկու իոնների լիցքերի արտադրյալը, ինչպես հետևում է 1 գծագրից, հավասար է 1-ի:

Մեր փորձերը ցույց են տալիս, որ 30°C-ում տրիէթանոլամինի կոնցենտրացիան (2—5) · 10⁻² մոլ/լ տիրույթում փոփոխելիս ռեակցիայի արագությունը շատ քիչ է փոփոխվում:

Մեր ենթադրության համաձայն երկրորդ ռեակցիայի առաջնային փուլում հիդրպերօքսիդի 2 մոլեկուլների փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է դիմեր, որը տրիէթանոլամինի կատալիտիկ ազդեցության տակ քայքայվում է վերջնական պրոդուկտների:

Քիմիական անալիզի և իվ սպեկտրասկոպիայի օգնությամբ պարզել ենք վերջնական կալուն պրոդուկտների բնույթը: Սույն հաղորդման մեջ բերել ենք հալմանական կինետիկական սխեմա, որը քանակապես բնութագրում է փորձով որոշված ռեակցիայի արագությունը և ռեակցիայի քիմիզմը պարզաբանող սխեմա՝ հենվելով ռեակցիայի պրոդուկտների բնույթի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 245 (1964).
2. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 255 (1964).

3. *F. Critchfield, J. Gibson, Jr. and J. A. Hall*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1991 (1953).
4. *С. Глэстон, К. Лейдер, Г. Эйринг*, Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, Москва, 1948, 404.
5. *А. И. Бродский*, Физическая химия 2. АН СССР, Москва, 1948, 637.
6. *M. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg*, J. Org. Chem. **15**, 753 (1950).
7. *C. W. Davies*, Progress in Reaction Kinetics 1. N. Y., 1961, 163.
8. *H. DeLaMare*, J. Org. Chem. **25**, 2114 (1960).

К. А. Костянян и Е. А. Ерзнкян

Исследование электропроводности стекол системы K_2O-SiO_2 в широком температурном интервале

Исследование основных закономерностей изменения электропроводности калий-силикатных стекол в зависимости от температуры и состава стекла очень важно для оценки их проводимости как в расплавленном (необходимо для целей электростеклопластики), так и в твердом состоянии (необходимо для эксплуатационных свойств этих стекол).

Исследование электропроводности стекол в широком температурном интервале дает много ценных сведений о превращениях, происходящих в стекле при нагревании; когда твердое стекло, проходя через высоковязкое состояние, переходит в расплав. Необходимо отметить также, что электропроводность является одним из немногих физических свойств, которое сравнительно легко может быть исследовано в широкой области температур.

В литературе имеется мало работ, посвященных исследованию электропроводности стекол в широком температурном интервале. Показано [1], что зависимость $\lg \chi - 1/T$ сложная и характеризуется тремя прямыми, отвечающими твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям. Переход от одной прямой к другой происходит плавным изгибом; при этом температура первого изгиба (переход из твердого состояния в высоковязкое) близка к температуре T_g , а второй изгиб (переход из высоковязкого состояния в расплавленное) имеет место в области температур 800—850°C (для силикатных стекол) и зависит от состава стекла. Следует, однако, полагать, что такой ход кривой $\lg \chi - 1/T$ в большой степени зависит как от вида стеклообразующего окисла, так и от концентрации иона модификатора. Например, по Шукареву и Мюллеру [2] (обсуждавшим общий температурный ход электропроводности натрийборатных стекол), с уменьшением концентрации иона натрия кривая $\lg \chi - 1/T$ претерпевает большое изменение и при нулевой концентрации иона натрия (для чистого борного ангидрида) состоит из двух прямых, переходящих одна в другую плавным изгибом. С этой точки зрения калий-силикатные стекла необходимо признать несколько неудачными, так как они охватывают сравнительно узкую область в системе K_2O-SiO_2 , а стекла с малым содержанием окиси калия очень тугоплавки, что затрудняет их варку и измерение.

Экспериментальная часть

Для исследования было сварено 8 стекол системы K_2O-SiO_2 , синтетический состав которых приведен в таблице 1 (удельная электропроводность стекол 109а и 110а измерена только в расплавленном состоянии). Стекла варились из промытого люберецкого песка и химически чистого поташа. Варка производилась в литровых кварцевых тиглях в пламенной печи, отапливаемой керосином. Химические ана-

лизы сваренных стекол показали хорошее совпадение с синтетическими данными ($\pm 0,3\%$); поэтому в дальнейших расчетах мы основывались на последних.

Измерение электропроводности производилось в температурном интервале 100—1400°C. В расплавленном и высоковязком (500° и выше) состояниях измерения производились методом моста переменного тока с применением двух типов ячеек:

1) U-образной кварцевой ячейки с расширяющимися краями, имеющей большое значение постоянной, — для высоких температур (900—1400°), когда проводимость стекла большая и 2) корундового „корыта“ с малым значением постоянной для низких температур. В обоих случаях получались совпадающие и лежащие на одной общей кривой данные. Измерения проводились в платиновой печи. В качестве моста переменного тока применялся реохордный мост Р—38, питаемый от генератора звуковой частоты ЗГ—11 (применялась частота 800—1000 герц). Нуль-прибором служили осциллограф С1—1 или индикатор нуля ИНО—ЗМ. Электроды—платиновые; поверхность их в U-образных ячейках 1,5, а в корытообразных—около 3 см². Для U-образных ячеек постоянная, определенная различными стандартными растворами, отклонялась в

среднем на 2%. В случае корытообразных ячеек имело место постепенное повышение значения постоянной по мере увеличения удельной электропроводности стандартного раствора; кроме того, значение постоянной в сильной степени зависит от уровня электролита в ячейке: снижение уровня на 5 мм от края вызывало увеличение постоянной от 0,80 до 1,05 см⁻¹; то есть изменение высоты наполнения в корыте на 1 мм приводит к изменению постоянной на 5%. Обычно уровень стекломассы в корытообразной ячейке определяется на глаз; разность уровней стекломассы и стандартных растворов была меньше 1 мм. Однако воспроизводимость результатов при повторном измерении одного и того же стекла превышала указанный предел, а вблизи температур 500—600° доходила до 15%. По-видимому, это объясняется другими причинами, одной из которых можно считать тепловую историю исследуемого стекла. Температура стекла измерялась платина-платинородиевой термопарой с помощью потенциометра ПП.

В интервале температур твердого состояния стекла (100—500°) измерения проводились методом, описанным Кузнецовым и Мельниковой [3]. Сопротивление при этом измерялось в зависимости от его величины ламповым мегомметром, многопределным мегомметром М 218, реохордным мостом Р—38. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с помощью потенциометра ПП. Во всех случаях измерения велись при режиме нагревания и охлаждения.

Результаты сравнения данных сопротивления твердого стекла (150 и 300°) с литературными приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, наши данные находятся между данными Мазурина [4] и Кузнецова и Мельниковой [3]. На рисунке 2 показаны результаты сравнения проводимостей исследованных стекол по нашим данным и данным Бокриса и сотрудииков [5]; здесь имеет место удовлетворительная сходимость. На рисунке 3 приведены наши экспериментальные данные для четырех стекол в виде графика $\lg \chi - 1/T$. По своему характеру кривая $\lg \chi - 1/T$ совпадает с ранее полученными [1]; она имеет три прямых участка, плавно переходящих друг в друга с об-

ризованием двух изгибов—при переходе из твердого состояния в высоковязкое (первый) и из высоковязкого в расплавленное (второй). Как видно из рисунка 3, данные по удельной электропроводности, полученные тремя методами, лежат на одной кривой, что говорит о правильности наших измерений. Сравнительно плохое совпадение имеет место вблизи температур первого изгиба; здесь данные для твердого состояния получаются заниженными (на 15–20%), особенно для богатых щелочами стекол.

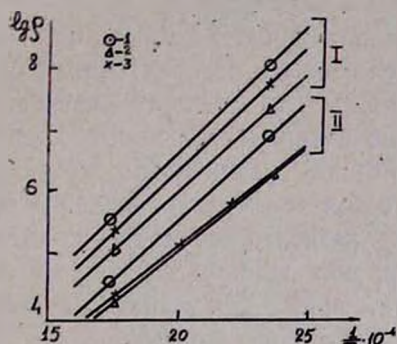


Рис. 1. I—17 мол. % (24 вес. %); II—24,66 мол. % (34 вес. %); 1—данные Мазурина; 2—данные Кузнецова и Мельниковой; 3—наши данные.

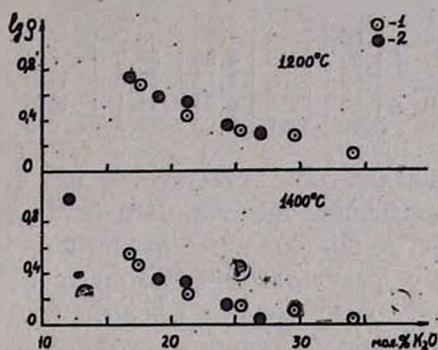


Рис. 2. 1—данные Бокриса и сотрудников; 2—наши данные.

В таблице 2 приведены значения коэффициентов A , B , a , b , c уравнений для расчета удельной электропроводности стекол в расплавленном состоянии:

$$\lg \chi = A - B/T \quad (1)$$

$$\lg \chi = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

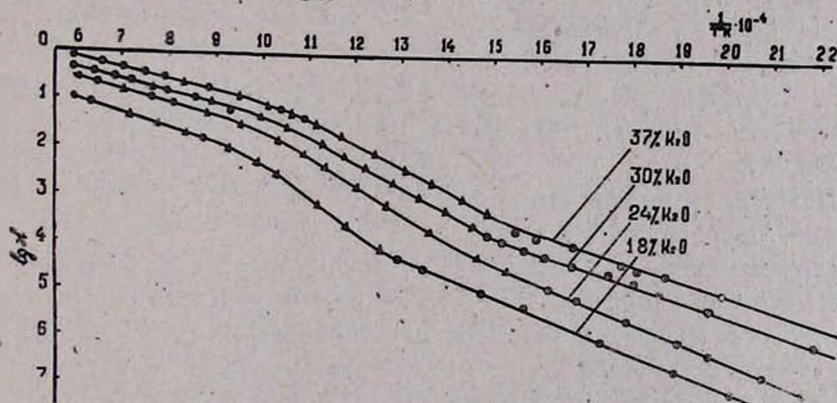
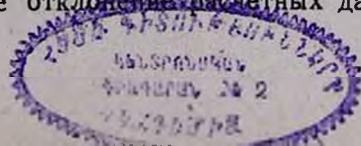


Рис. 3.

Необходимо отметить, что уравнение (2) дает лучшую сходимость с экспериментальными данными: среднее отклонение расчетных данных Известия XVII, 6–2



от экспериментальных составляет 4,6% для уравнения (1) и 1,5% для уравнения (2).

Таблица 2

Значения коэффициентов A , B , a , b и c

№№ стекло	A	B	$-a$	$b \cdot 10^{-4}$	$-c \cdot 10^{-9}$
105	0,72	2885	5,24	39,8	865
106	0,96	2538	4,72	42,6	1065
107	1,01	2385	7,78	92,0	2931
108	1,00	2308	3,83	33,2	744
109	1,23	2346	3,93	37,2	884
109a	1,06	2100	4,16	42,8	1150
110	1,25	2250	4,01	41,1	1066
110a	0,90	1667	2,93	28,5	678

Обсуждение результатов

Изменение хода кривой $\lg \chi - 1/T$ отражает структурные превращения, происходящие в стекле при переходе его из твердого в высоковязкое, а затем в расплавленное состояние. В исследованных стеклах совпадение температуры первого изгиба с рассчитанным t_g имеет место

лишь для двух стекол (№ 105 и № 106) со сравнительно меньшим содержанием щелочи. Для остальных стекол температура первого изгиба на 30–40° ниже расчетного t_g . Эта разность является, по-видимому, результатом некоторого перемещения кривой первого изгиба вследствие того, что, как отмечено выше, данные для твердого состояния в этом интервале получаются несколько заниженными.

С точки зрения нахождения связи между диаграммой равновесия и физико-химическими свойствами стеклообразных систем представляется интересным сопоставление температур первого и второго изгибов кривой $\lg \chi - 1/T$ с температурами солидуса и ликвидуса соответствующих составов. Отметим, что температуры изгибов на политерме электропроводности для нестеклообразующих систем с успехом применялись для обнаружения точек солидуса и ликвидуса [6]. В таблице 3 сопоставлены температуры солидуса и ликвидуса для соответствующих составов стекол с температурами первого и второго изгибов; при этом за температуру второго изгиба принималась та, выше которой соотношение $\lg \chi - 1/T$ принимает прямолинейный характер.

Таблица 3

№№ стекло	t в °C			
	первого изгиба	второго изгиба	солидуса	ликви- дуса
105	530	856	770	1280
106	505	838	770	960
107	455	821	770	775
108	445	780	740	760
109	441	721	740	795
110	430	727	740	915

Из таблицы видно, что температура первого изгиба ниже температуры солидуса на 250–315°; кроме того, с повышением содержания окиси калия имеет место непрерывное понижение температуры первого изгиба, в то время как температура солидуса (для соответствующих составов стекол) этой закономерности не подчиняется. Между температурами второго изгиба и ликвидуса нет соответствия: если температура падает от 1280° (стекло № 105) до 760° (стекло № 108), затем возрастает до 915° (стекло № 110), то температура второго изгиба с повышением содержания окиси калия в стекле непрерывно понижается (за исключением стекла № 110, где некоторое

повышение температуры второго изгиба обуславливается, по-видимому, повышением температуры ликвидуса).

Исследование зависимости проводимости калий-силикатных стекол от состава в твердом состоянии по данным Кузнецова и Мельниковой показывает наличие излома на изотермах логарифма удельной электропроводности, соответствующего тетрасиликату калия [3]. По данным Мазурина [4], такого излома нет. На рисунке 4 приведена изотерма логарифма удельного сопротивления для исследованных стекол при 1200° . Как видно из рисунка, „особых“ точек на приведенных изотермах не наблюдается.

Изменение $\lg \chi$ от $1/T$ в широком температурном интервале связано со структурными превращениями, происходящими в стекле при его переходе из твердого в расплавленное состояние. В твердом состоянии стекла проводимость определяется перескоком щелочного иона из одного положения равновесия в другое в межузельном пространстве неправильного и неподвижного кремнекислородного каркаса. Вблизи температуры t_g отдельные звенья кремнекислородного каркаса приобретают некоторую подвижность, в результате чего

происходят местные превращения наподобие конформационных, в особенности около щелочных ионов, где имеет место перераспределение полярных узлов. Следует полагать, что в этом температурном интервале проводимость стекла будет обусловлена и скоростью конформационных превращений, которая, как известно, связана с температурой также экспоненциальной зависимостью. В дальнейшем, с повышением температуры и переходом стекла в расплавленное состояние, происходит переключение ковалентных связей между кислородом и кремнием, частота которого увеличивается с повышением температуры. В расплавленном состоянии стекла тепловое движение оказывает нивелирующее влияние на многие виды межатомного взаимодействия и тем самым обуславливает отличие механизма движения электропроводящего иона от механизма его движения в высоковязком и твердом стекле. На различие механизма проводимости стекол в расплавленном и твердом состоянии указывали Евстропьев и Кобеко [7, 8].

Исходя из электролитического характера расплавленных стекол, структуру их можно рассматривать как состоящую из кремнекисло-

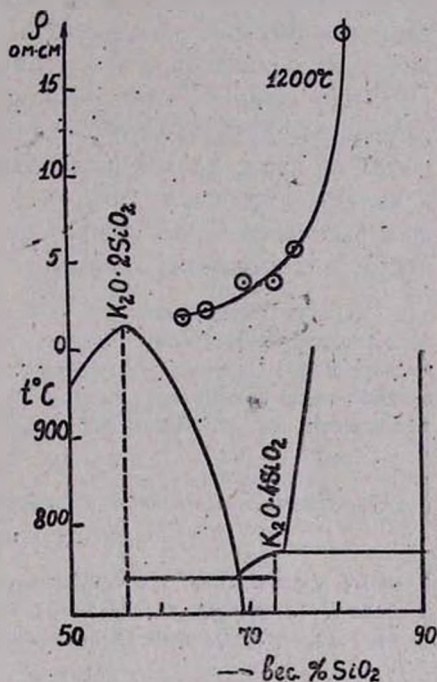


Рис. 4.

родных малоподвижных анионов и более подвижных металлических катионов. При этом, исходя из работ академика Белова и его школы [9], следует полагать, что основной единицей строения силикатных анионов в калиевых стеклах являются не тетраэдры SiO_4 , а диортогруппы Si_2O_7 . Такое предположение о строении расплавленных калий-силикатных стекол вполне уместно, если вспомнить, что основные представления о наличии в стеклах цепочек, прослоек и трехмерных каркасов были высказаны на основании данных о структуре кристаллических силикатов и затем распространены на силикатные расплавы [10]. По данным электропроводности, к сожалению, нельзя сделать далеко идущих выводов о строении силикатных расплавов, в особенности по части кремнекислородной составляющей. По-видимому, это и является причиной того, что выводы о строении щелочно-силикатных расплавов Урнес делает не на основании данных электропроводности, а с помощью данных других методов исследования [11].

Наличие предполагаемых в структуре калий-силикатных стекол диортогрупп Si_2O_7 должно существенным образом влиять на число мостовых и немостовых ионов кислорода. По Стевелсу [12], который исходит из наличия в стекле тетраэдров SiO_4 , среднее число немостовых кислорода X и среднее число мостовых кислорода Y вычисляется по следующим формулам:

$$X = 2R - 4 \quad Y = 8 - 2R \quad (3)$$

где R — среднее число ионов кислорода на один ион сеткообразователя

$$R = X + \frac{1}{2}Y \quad X + Y = 4 \quad (4)$$

Если же предполагать, что единицей сеткообразователя является диортогруппа Si_2O_7 , а через R обозначить число атомов кислорода, приходящихся на два иона сеткообразователя, то исходными уравнениями будут:

$$X + Y = 6 \quad X + \frac{1}{2}Y = R \quad (5)$$

откуда

$$X = 3R - 12 \quad Y = 18 - 3R \quad (6)$$

Из (5) и (6) вытекает, что при метасиликатном составе ($2\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) среднее число мостовых кислорода $Y = 0$. Это означает, что начиная с метасиликатного состава мы имеем отдельные диортогруппы Si_2O_7 , соединенные с помощью щелочных катионов. Однако это положение, по-видимому, необходимо распространить лишь на калий-силикатные стекла, так как для натрий-силикатных стекол при метасиликатном составе доказано существование цепочечной структуры [13]. Ионный радиус натрия, видимо, мал для образования диортогруппы; кроме того, здесь играет некоторую роль, вероятно, способность щелочных ионов к поляризации. Предположение о наличии диортогрупп Si_2O_7 , как единицы образования калий-силикатных стекол, лучше всего проверить на кристаллических калий-силикатах, однако мы не нашли в литературе новейших данных по структуре какого-либо кристаллического калий-силиката.

Преобразования, происходящие в стекле при переходе его из твердого в высоковязкое, затем в расплавленное состояние, обуславливают различные значения энтропии энергии активации электропроводящего иона, что и приводит к вышеуказанному изменению хода кривой $\lg \chi - 1/T$. Кобеко [8] и Мюллер [14] изменение температурного хода кривой $\lg \chi - 1/T$ вблизи температуры t_g также объясняют изменением энтропийного члена. Изменение энтропийного члена при

переходе стекла из высоковязкого состояния в расплавленное можно показать с помощью формулы Бокриса и сотрудников [5]:

$$\Lambda = 3,62 \cdot 10^{19} \cdot z d^2 \exp(-\Delta H^+ / RT) \exp(\Delta S^+ / R) \quad (7)$$

В таблицах 4–6 приведены результаты расчетов энергетических величин уравнения (7) для трех из измеренных стекол.

Таблица 4
Стекло № 106 (24 вес. % или 17 мол. % K_2O)

t в °C	Λ в $OM^{-1} \cdot CM^2$	ΔH^+ в ккал/моль	ΔS^+ в кал/моль	ΔZ^+ в ккал/моль
500	0,0430	26,51	9,90	18,85
600	0,3135	26,51	9,95	17,82
900	5,4443	11,60	-4,71	17,12
1000	7,9105	11,60	-4,84	17,76
1100	11,5089	11,60	-4,75	18,12
1200	15,2670	11,60	-4,76	18,61
1300	19,8299	11,60	-4,74	19,05
1400	24,5476	11,60	-4,75	19,55

Таблица 5
Стекло № 108 (30 вес. % или 21,48 мол. % K_2O)

t в °C	Λ в $OM^{-1} \cdot CM^2$	ΔH^+ в ккал/моль	ΔS^+ в кал/моль	ΔZ^+ в ккал/моль
500	0,1255	23,31	7,91	17,19
600	0,7269	23,31	7,92	16,39
800	5,0964	10,55	-5,00	15,91
900	7,7522	10,55	-5,00	16,41
1000	11,0239	10,55	-5,00	16,91
1100	14,9771	10,55	-4,99	17,40
1200	19,8529	10,55	-4,95	17,84
1300	25,1542	10,55	-4,93	18,30
1400	31,8753	10,55	-4,86	18,67

Таблица 6
Стекло № 110 (37 вес. % или 27,08 мол. % K_2O)

t в °C	Λ в $OM^{-1} \cdot CM^2$	ΔH^+ в ккал/моль	ΔS^+ в кал/моль	ΔZ^+ в ккал/моль
500	0,2504	22,28	7,96	16,12
600	1,2968	22,28	7,95	15,33
900	11,8471	10,28	-4,38	15,42
1000	17,204	10,28	-4,32	15,78
1100	22,864	10,28	-4,34	16,24
1200	29,075	10,28	-4,36	16,71
1300	36,877	10,28	-4,33	17,10
1400	44,705	10,28	-4,34	17,54

Из приведенных данных видно, что в высоковязком состоянии стекла теплота активации (ΔH^+) принимает большие значения по сравнению с расплавленным состоянием. В высоковязком состоянии энтропия (ΔS^+) положительна, а в расплавленном отрицательна. Благодаря этому свободная энергия активации (ΔZ^+) подвергается незначительному изменению и с переходом стекла из высоковязкого состояния в расплавленное практически остается постоянной. Перемена

знака ΔS^+ является своеобразным индикатором для обнаружения изменения механизма электропроводности. При этом физический смысл перемены знака ΔS^+ (вернее ее положительное значение) следует признать неясным и даже противоречащим тем положениям, которые заложены в основу не только вывода уравнения (7), но и теории переходного состояния. Здесь же отметим, что положительные значения ΔS^+ характерны для боратных [15] и некоторых боросиликатных стекол [16].

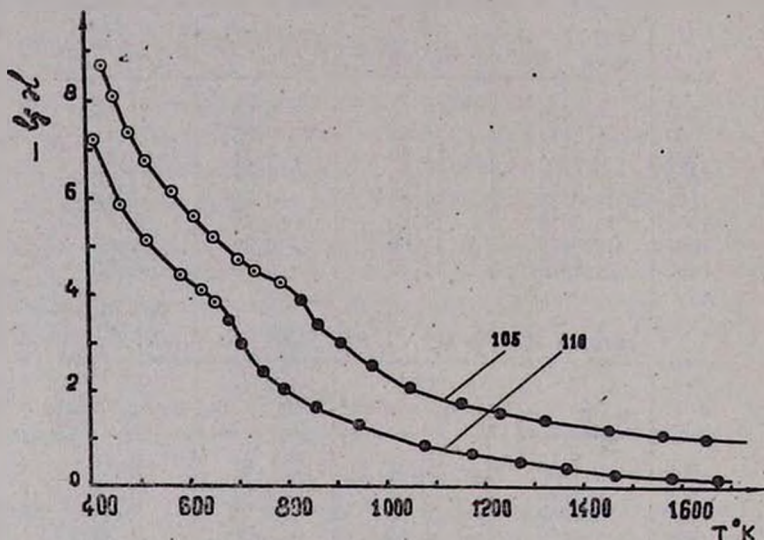


Рис. 5.

Резкое увеличение $\lg \chi$ выше температуры первого изгиба на кривой $\lg \chi - 1/T$ создает впечатление об увеличении его температурного коэффициента. Однако, как видно из рисунка 5, где приведен график $\lg \chi - T$ для двух из исследованных стекол с минимальным (№ 105) и максимальным (№ 110) содержанием щелочного иона, логарифм удельной электропроводности имеет наибольший температурный коэффициент в твердом состоянии стекла (при низких температурах), а наименьший — в расплавленном состоянии; в интервале же высоковязкого состояния температурный коэффициент претерпевает сложные изменения, являющиеся, по-видимому, результатом тех превращений, о которых речь шла выше.

Կ. Ա. Կոստանյան և Ծ. Հ. Խոզեկյան

ԼԱՅՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՆՏԵՐՎԱԼՈՒՄ K_2O-SiO_2 ՍԻՍՏԵՄԻ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶՆԱԴՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Լայն ջերմաստիճանային ինտերվալում՝ 100° մինչև 1400° K_2O-SiO_2 սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրումը (ապակիների բաղադրությունները բերված են 1 աղյուսակում) ցույց է տալիս, որ $\lg \chi - 1/T$ գրաֆիկում ապակու կարծր. բարձրամոդուլի և հալված վիճակները արտահայտվում են երեք սահուն, իրար անցնող ուղիներով (նկ. 3)։ 2-րդ աղյուսակում բերված են (1) և (2) հավասարումների հաստատունների արժեքները հալված վիճակի համար։

Ցույց է տրված, որ ապակիների $\lg \chi - 1/T$ ուղիների խոտորման ջերմաստիճանները չեն համընկնում քննարկվող սիստեմի համապատասխան բաղադրությունների սուլիդուսների և լիկվիդուսների ջերմաստիճաններին։

$\lg \chi - 1/T$ կորի փոփոխությունները կապված են այն կառուցվածքային փոփոխությունների հետ, որոնք տեղի են ունենում ապակում, երբ վերջինս կարծր վիճակից անցնում է բարձրամոդուլի և հալված վիճակներին։

Հալված վիճակում ապակու սիլիցիում-թթվածնային կմախքը մասնակիորեն տրոհվում է ծանրաշարժ սիլիցիում-թթվածնային անիոնների, որոնցում հիմնական կառուցվածքային միավորը Si_2O_7 դիօքսոդիմերն են։

Ապակու բարձրամոդուլի վիճակում, երբ սիլիցիում-թթվածնային կապերը պաղպղակա՞ն են ենթարկվում, հնարավոր են դառնում միայն կոնֆորմացիոն փոփոխությունները, որոնք որոշիչ դեր են կատարում K -իոնի շարժման ժամանակ։ Կարծր վիճակում K -իոնը էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ կոդմորոշված «թռչք» է կատարում հավասարակշռության մի վիճակից մյուսը։

Ստացված տվյալների մշակումն ըստ ռեակցիաների բացարձակ արագության տեսության ցույց է տալիս, որ $\Delta S''$ -ը հալված վիճակի համար բացասական է, իսկ բարձրամոդուլի վիճակի համար՝ դրական, մինչդեռ ակտիվացման ազատ էներգիան՝ $\Delta Z''$ -ը շատ քիչ փոփոխության է ենթարկվում (տես աղյուսակներ 4, 5 և 6)։

Միևնույն ժամանակ, ինչպես երևում է 5 նկարից, որտեղ բերված է $\lg \chi - T$ կորը, էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային գործակիցն ամենից ազելի մեծ նշանակություն ունի ապակու կարծր վիճակում և ամենից ազելի փոքր՝ հալված վիճակում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Falda, Sprechsaal 82, 769, 789, 810, 831, 853 (1927); К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 161 (1957); О. В. Мазурин, Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета 29, 72 (1954); В. Н. Боричева, Канд. диссертация, Ленинград, 1956.
2. С. А. Щукарев, Р. Л. Мюллер, ЖФХ 1, 625 (1930).
3. А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, ЖТФ 24, 1204 (1950).

4. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла. ЛТИ, Ленинград, 1962.
5. J. O'M. Bockris, S. A. Kitchenner, I. Ignatowich, I. M. Tomlinson, Trans. Farad. Soc. 48, 75 (1952).
6. T. Bäck, A. Ölander, Acta Chem. Scand. 9 (8), 1350 (1955); А. И. Манаков, О. А. Есин, Б. М. Лепинских, ЖНХ 7 (9), 2220 (1962).
7. К. С. Евстропьев, Физико-химические свойства тройной системы окись натрия—окись свинца—кремнезем (сборник). АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
8. П. П. Кобеко, Аморфные вещества. АН СССР, Москва—Ленинград, 1952.
9. Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. АН СССР, Москва, 1961.
10. G. Hägg, J. Chem. Phys. 3, 42, 363 (1935).
11. S. Urnes, The Glass Industry 6, 237 (1959).
12. Дж. Стивелс, Электрические свойства стекла. ИЛ, Москва, 1961.
13. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла. Гостройиздат, Москва, 1959.
14. Р. Л. Мюллер, ЖТФ 25, 276 (1955).
15. К. А. Костянян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 3 (1963).
16. К. А. Костянян, Э. М. Аветисян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 117 (1963).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян и Ж. М. Арстамян

Определение селена, теллура и золота в золотосодержащих электролитных шлаках

Применяемые методы разделения и определения селена и теллура основаны на восстановлении их до элементарного состояния. Из сопутствующих металлов мешают наиболее электроположительные — вследствие их восстановления до элементарного состояния или образования соответствующих селенидов или теллуридов. Чаще всего приходится считаться с присутствием золота, а поэтому оно обычно предварительно отделяется с помощью щавелевой кислоты, гидрохинона, перекиси водорода и др. восстановителей. Перечисленные методы длительны и кропотливы. Значительно быстрее можно провести указанное разделение применением меркаптобензотиазола [1]. Однако не всегда удается обеспечить хорошую воспроизводимость этого метода, так как повышение температуры раствора, содержания в нем соляной кислоты и, особенно, избытка реагента могут привести к частичному осаждению селена. Вместе с тем метод служит лишь для отделения золота от селена и теллура. Определение золота проводится из отдельной навески.

Учитывая изложенное, мы задались целью разработать методику определения селена, теллура и золота при совместном их присутствии, которая позволила бы не только сравнительно легко и просто отделить золото от селена и теллура, но и определить его. Для предварительного восстановления и отделения золота и селена от теллура нами был избран солянокислый гидразин. В присутствии небольших количеств азотной кислоты и соли трехвалентного железа создается возможность отделить указанным реактивом селен от теллура [2, 3].

В описанных авторами условиях реакция протекает медленно и выделившийся элементарный селен фильтруют лишь на следующий день. С другой стороны, присутствующее в шламе золото выделяется вместе с селеном. Поэтому возникла необходимость исследования и соответственно установления оптимальных условий: 1) быстрого и полного выделения селена (вместе с золотом) и его количественного отделения от теллура и 2) разделения и определения селена и золота.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с различными количествами селена, теллура и золота как в азотнокислой, так и в солянокислой среде. Конечное определение селена и теллура осуществлялось колориметрически, в случае малых количеств, а при больших количествах йодометрически. Результаты определения золота в шламах контролировались пробирным методом.

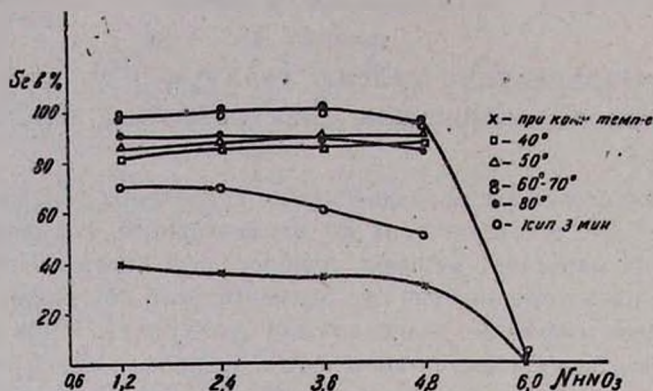


Рис. 1. Влияние температуры на скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином (продолжительность процесса восстановления 2 часа, 0,2 мг Se).

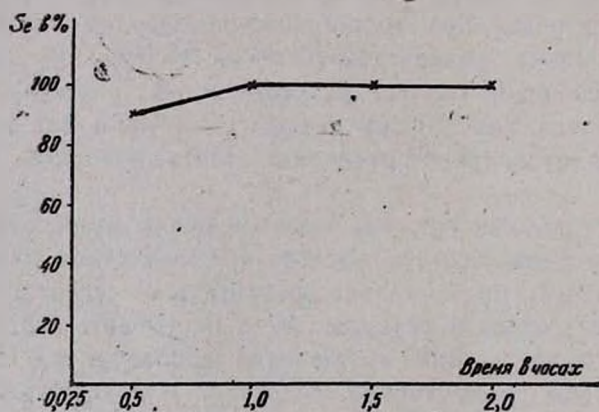
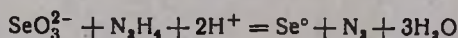


Рис. 2. Влияние времени на восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином (0,2 мг Se). 1,2 н. HNO₃, t 60-70°.

Скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином и условия количественного отделения селена от теллура. Для установления оптимальных условий восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином была поставлена серия опытов (см. рис. 1 и 2) по исследованию влияния кислотности среды, температуры и времени на количественный ход реакции:



Полученные данные позволяют избрать для количественного восстановления и выделения селена следующие оптимальные условия: температура $60-70^\circ$ и $1,2-3,5$ н. концентрация азотной кислоты. Из данных видно также, что в указанных условиях процесс восстановления селена полностью завершается через час. Следовательно, фильтрование выделяющегося осадка возможно через 1 час после смешения реагирующих веществ, что в равной мере распространяется и на сравнительно большие количества селена ($7,0-70,60$ мг).

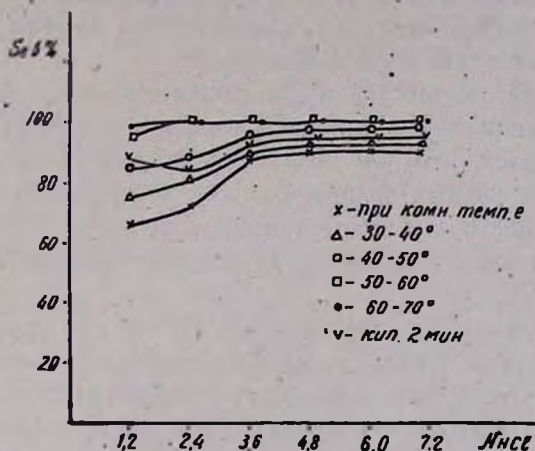


Рис. 3. Влияние температуры на скорость восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином (продолжительность процесса восстановления 2 часа, $0,2$ мг Se).

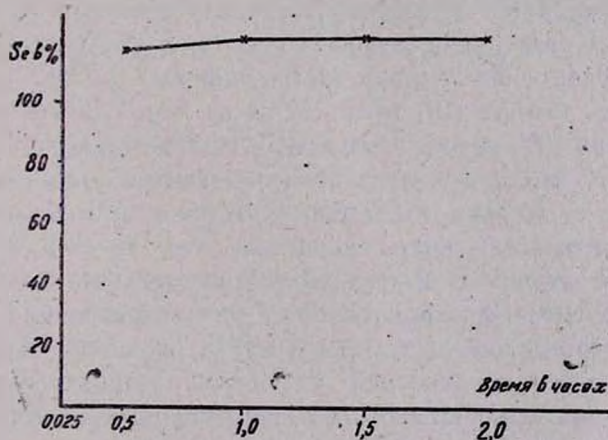


Рис. 4. Влияние времени на восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином ($0,2$ мг Se). $1,2$ н. HCl , t 60° .

Графики на рисунках 3 и 4 отражают результаты аналогичных опытов в солянокислой среде.

Количественные результаты в солянокислой среде получаются по истечении 1 часа при кислотности $1,2-7,0$ н. по соляной кислоте и

температуре 50—70°. Опыты со значительно большими количествами селена (7,0—70,0 мг) показали, что в солянокислой среде, даже при содержании в ней ограниченного количества азотной кислоты (1—2 мл на 100 мл раствора), процесс восстановления и количественного выделения селена завершается через 15—20 минут.

Интервал оптимальной кислотности в солянокислой среде в отличие от азотнокислой значительно шире. Это легко объяснить окислением самого гидразина в растворах азотной кислоты высоких концентраций, вследствие чего при концентрации азотной кислоты выше 3,5 н. селен полностью не осаждается.

Далее было осуществлено восстановление селенистой кислоты солянокислым гидразином при одновременном присутствии теллуристой кислоты. Оказалось, что при низкой кислотности (менее 2 н. по азотной или соляной кислоте) одновременное восстановление теллуристой кислоты имеет место лишь при температуре выше 70°. С повышением кислотности (до 2,4 н.) совместное осаждение наблюдается и при низких температурах.

С целью дальнейшего применения метода для определения селена и теллура в шламах опыты с воспроизводимыми результатами были повторены со сравнительно большими количествами селена и теллура.

Отделение золота от селена и его экстракционно-фотометрическое определение. Гидразин количественно осаждает золото из слабо солянокислых растворов [4]. Опыты с различными количествами золота, селена и теллура показали, что при восстановлении этой смеси солянокислым гидразином в 1 н. HNO_3 или HCl при 60° золото количественно осаждается с селеном, а теллур полностью проходит в фильтрат. Для разделения селена и золота в качестве наиболее подходящего варианта был избран экстракционный метод.

Известно, что Au (III) извлекается из 6 н. HCl этиловым эфиром на 95% [5] и из 10%-ного раствора HCl этилацетатом на 100% [6]. Известно также, что при экстрагировании золота этиловым эфиром из 6 н. раствора HCl селен полностью остается в водной фазе [7].

Предварительные опыты показали, что Au (III) количественно отделяется от селена 1—2-кратной экстракцией этиловым эфиром из 6 н. раствора HCl . Непосредственное фотометрирование полученного эфирного экстракта, содержащего Au (III) , позволило бы разработать экстракционно-фотометрический метод определения золота. С этой целью была изучена кривая светопоглощения раствора Au (III) в 6 н. HCl .

У приведенной на рис. 5 кривой светопоглощения наблюдаются два максимума в УФ области спектра (в области 225—230 и 315—325 мкм). Коэффициент молярного светопоглощения, рассчитанный по максимуму при 315 мкм, равен $1,5 \cdot 10^4$. Подчиняемость закону Бера наблюдается в широком диапазоне концентрации золота (0,8—320 мкг/мл). Значительно большие количества Au (III) можно фотометрировать и в видимой области спектра (420—430 мкм). Был про-

верен также и процент извлечения. Au (III) из 6 н. раствора HCl и рассчитан коэффициент распределения хлорида Au (III) между 6 н. раствором HCl и этиловым эфиром. Он оказался равным $K=1/50$.

На основании изложенного оказалось возможным разработать методику определения селена, теллура и золота в искусственных смесях, содержащих различные количества этих элементов.

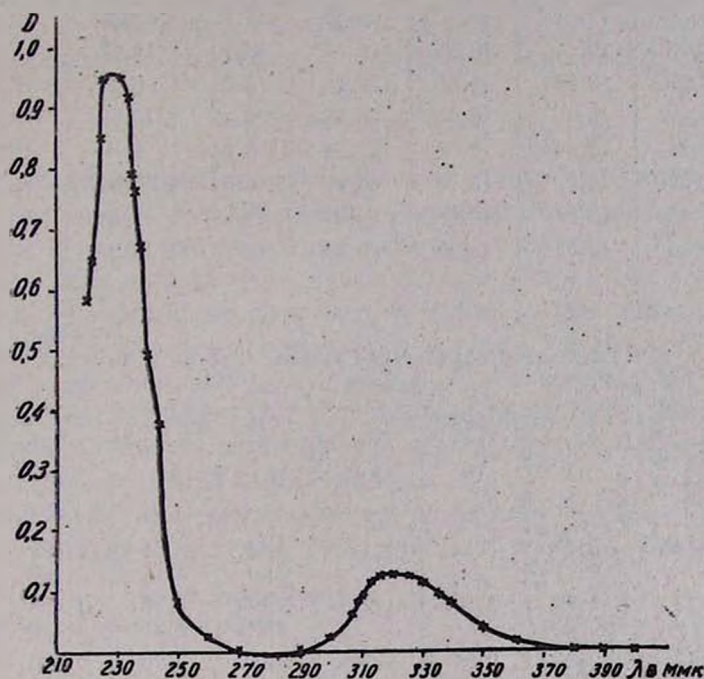


Рис. 5. Кривая светопоглощения Au (III) в эфире. 100 мкг Au в 25 мл, $l = 10$ мм.

Сущность методики заключается в следующем: селен и золото отделяют от теллура солянокислым гидразином. Теллур в фильтрате осаждают смесью солянокислого гидразина и SnCl_2 , а затем определяют йодометрическим методом. Осадок селена и золота переводят в раствор. Золото отделяют от селена экстракцией эфиром из 6 н. раствора HCl и определяют его, фотометрируя эфирный слой. В водной фазе йодметрически определяют селен. Полученные результаты сведены в таблицах 1 и 2.

Ход анализа золотосодержащего шлама на селен и теллур. Навеску шлама (или кека) в 0,5—1,0 г разлагают 30—40 мл соляной кислоты (2:1), добавив 1—2 мл азотной кислоты. После кипячения раствора в течении 5—10 минут охлаждают и отфильтровывают нерастворимый остаток, разбавляют водой до 150 мл (1,2 н. по HCl), нагревают до 60° и добавляют 15 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина. Через 15—20 минут осадок элементарного селена и золота отфильтровывают, промывают 3—4 раза водой, растворяют в

Таблица 1

Определение селена, теллура и золота в искусственных смесях

В з я т о в мг			Н а й д е н о в мг			Среда
Se	Te	Au	Se	Te	Au	
15,14	1,54	3,99	15,14	1,49	3,93	HNO ₃
60,56	12,81	13,30	60,52	12,75	13,30	HNO ₃
68,13	12,61	19,95	68,09	12,80	19,95	HNO ₃
30,28	3,84	6,65	30,24	3,84	6,59	HCl
45,42	6,40	10,64	45,38	6,40	10,69	HCl
30,28	3,84	6,65	30,28	3,84	6,60	HCl
60,56	8,97	15,96	60,49	8,94	16,02	HCl
68,13	12,81	19,95	68,07	12,80	19,88	HCl
60,56	12,81	13,90	60,49	12,75	13,24	HCl

Таблица 2

Результаты определения селена, теллура и золота
в шлаках и кеках

№ пп	Содержание* в %			Н а й д е н о в %		
	Se	Te	Au	Se	Te	Au
4KO	3,34	3,12	1,127	3,29 3,37	3,21 3,14	1,098 1,130
8	3,72	1,34	1,416	3,69 3,77	1,27 1,31	1,428 1,413
7	2,95	0,94	1,548	2,99 2,95	0,89 0,91	1,560 1,533
3	10,17	1,49	0,924	10,15 10,15	1,55 1,46	0,931 0,931

* Se и Te определялись иодометрически, а золото—пробирным методом. Достоверность полученных результатов проверялась и методом добавок.

30 мл соляной кислоты с добавлением 5—6 капель азотной кислоты, переводят в делительную воронку и доводят объем водой до 50 мл (6 н. по HCl). Затем дважды экстрагируют золото 10 мл этилового эфира, предварительно насыщенного 6 н. соляной кислотой. Эфирный экстракт собирают в 25 мл мерной колбе, доливают эфиром до метки и фотометрируют при длине волны 315—320* мкм. Водную фазу переводят в 250 мл колбу, удаляют на водяной бане растворенный в ней эфир, добавляют 3—4 г мочевины, нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры и, прибавив 10 мл 20%-ного раствора йодистого калия, оставляют в темноте 3—5 минут. Затем выделив-

* В качестве „холостого“ применяют эфир, предварительно насыщенный 6 н. соляной кислотой.

шийся иод титруют раствором тиосульфата натрия с индикатором крахмалом. В фильтрате после отделения селена и золота осаждают теллур, приливая к раствору 30 мл 10%-ного раствора двуххлористого олова и 10 мл 10%-ного раствора солянокислого гидразина. Раствор кипятят 3 минуты, затем охлаждают. Осадок отфильтровывают, промывают горячей разбавленной HCl (1:19), затем водой, растворяют в 10 мл соляной кислоты, содержащей 5–6 капель азотной, доводят объем водой до 100 мл, добавляют 3–4 г мочевины, кипятят 3 минуты, охлаждают и определяют теллур, как обычно, иодометрически.

В ы в о д ы

1. Исследован процесс восстановления селенистой кислоты солянокислым гидразином в зависимости от концентрации HNO_3 или HCl , температуры и продолжительности процесса и найдены оптимальные условия, приводящие к количественным результатам.

2. При одновременном присутствии золота (III) последнее количественно восстанавливается и осаждается вместе с селеном.

3. Для отделения золота от селена и дальнейшего его определения разработан экстракционно-фотометрический метод, основанный на извлечении золота этиловым эфиром из 6 н. по HCl раствора и фотометрировании его при 315–320 мкм.

4. Разработан быстрый и простой по принципу метод определения селена, теллура и золота в электролитных шлаках и кеках.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 16 VII 1964

Վ. Մ. Թառայան և Ժ. Մ. Առաքելյան

ՍԵԼԵՆԻ, ԹԵԼՈՒՐԻ ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՈՍԿԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԱՅԻՆ ՇԼԱՄՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է աղաթթվային հիդրազինով սելենային թթվի վերականգնման ընթացքը՝ կախված HNO_3 -ի կամ HCl -ի կոնցենտրացիայից, ջերմաստիճանից և վերականգնման տևողությունից, և գտնված են օգտիմալ այն պայմանները, որոնք հանգեցնում են քանակական արդյունքների: Սելենի հետ ոսկու (III) համատեղ ներկայութան դեպքում վերջինս քանակապես վերականգնվում է և նստում է սելենի հետ միասին:

Ոսկին սելենից բաժանելու և նրա հետագա որոշման համար մշակված է էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ մեթոդ, որը հիմնված է 6 ն. (ըստ HCl -ի) լուծույթից ոսկին եթերով անջատելու և եթերային էքստրակտը 315–320 մմկ-ի մարզում ֆոտոմետրելու վրա:

Մշակված է էլեկտրոլիտային շլամներում և կեկերում սելենի, թելուրի և ոսկու որոշման արագ և սկզբունքով պարզ մեթոդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Полукаров, Зав. лаб. 25, 905 (1959).
2. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Г. Л. Сысоева, Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций, Бюллетень 8 (184). Всесоюзного института минерального сырья. Москва, 1958.
3. И. А. Блюм, А. Ф. Глазкова, Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. Госгеолтехиздат Москва, 1961, 13.
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, Цвет. металлы 1931, 1.
5. F. Myllus, C. Huttner, Ber. 44, 1315 (1911).
6. V. Lenher, C. H. Kao, J. Phys. Chem. 30, 126 (1926); Дж. Моррисон, Г. Фрайзер, Экстракция в аналитической химии. ГНТИХЛ, Ленинград, 1960.
7. И. П. Алимарин, В. И. Полянский, ЖАХ 8, 266 (1953).

Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян

Сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах

Для отделения рения от молибдена и других элементов в солянокислой (1 н. HCl) и особенно в щелочной (до 5 н. NaOH) среде целесообразно применять аниониты сильноосновного типа [1]. При исследовании сорбции рения и молибдена на сильноосновных анионитах АВ-16, АВ-17, АВ-18 и АВ-27 мы преследовали цель сравнения и выяснения их применимости для сорбции рения как из кислых, так и из щелочных сред.

Анионит АВ-18 монофункционален, содержит четвертичные аммониевые группы в форме пиридиния, анионит АВ-27 также монофункционален, содержит активную группу ($-\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2CH_2OH$), АВ-17 содержит только активные группы ($-\overset{+}{N}(CH_3)_3$), АВ-16 полифункциональный высокосоосновный анионит конденсационного типа, содержит вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда, а также 15—20% пиридиновых групп.

Сорбция рения и молибдена на вышеуказанных анионитах изучалась в пределах кислотности от значения $pH=5$ до 12 н. концентрации раствора HCl и щелочности от 0,05 до 5 н. NaOH.

Результаты опытов приведены в таблице 1.

Данные таблицы показывают, что до 1 н. концентрации HCl рений на анионитах АВ-17, АВ-18 и АВ-27 сорбируется больше чем на 90%; при дальнейшем увеличении концентрации кислоты сорбция его постепенно падает, что более резко выражено при 7—8 н. концентрации HCl. Сорбция же молибдена на этих анионитах до 0,05 н. концентрации раствора HCl составляет более 70%; при дальнейшем повышении концентрации кислоты она падает, что объясняется постепенным переходом анионной формы молибдена в катионную.

При 4 н. концентрации растворов HCl (и выше) сорбция молибдена значительно повышается за счет образования хлоридных анионных комплексных ионов молибденила. Сорбция рения и молибдена на анионите АВ-16 несколько отличается. Уменьшение сорбции рения наблюдается даже при 0,5 н. концентрации HCl, а у молибдена она снижается постепенно, начиная с 1 н. раствора HCl. Анионит АВ-16 своим поведением напоминает среднеосновный анионит ЭДЭ-10 п. Результаты наших исследований приводят к заключению, что для отделения рения от молибдена в 1 н. растворе HCl могут быть применены

Таблица 1

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в среде соляной кислоты различной концентрации в статических условиях (рения и молибдена взято по 1,0 мг)

Концентрация растворов соляной кислоты в г-экв/л и рН	Сорбция на анионитах в %							
	AB-16		AB-17		AB-18		AB-27	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
pH=5,80	98,5	98,5	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=5,0	98,5	98,0	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=4,0	98,5	98,0	98,0	97,5	99,6	99,2	97,4	96,0
pH=3,16	98,5	98,0	98,0	97,5	98,6	98,7	97,4	96,0
pH=2,46	98,5	98,5	98,0	97,5	98,7	98,2	97,4	96,0
pH=2,15	98,5	98,5	97,0	96,5	98,7	98,0	97,4	96,0
pH=1,50	96,0	92,5	97,0	76,2	98,7	78,0	97,4	77,5
pH=1,14	96,0	90,2	97,0	62,5	98,3	67,0	97,4	64,0
0,50	64,0	88,5	97,0	12,5	97,2	33,3	97,4	3,0
1,0	58,0	66,5	97,0	5,0	97,2	23,0	97,4	1,0
2,0	44,0	35,0	97,0	18,5	94,0	32,0	93,3	14,3
4,0	41,0	20,5	89,2	86,8	77,0	78,2	79,8	85,3
6,0	41,0	30,0	81,1	96,8	64,5	87,2	74,4	87,0
8,0	33,3	30,0	49,7	96,8	56,5	86,5	46,5	90,3
10,0	43,0	38,8	34,0	96,8	42,0	88,5	30,0	92,3
12,0	49,0	56,0	39,5	97,8	47,0	88,0	57,3	95,0

аниониты AB-17, AB-18 и AB-27; анионит же AB-16 является мало пригодным.

В следующих сериях опытов была исследована сорбция рения и молибдена на указанных анионитах в 0,05—0,5 н. щелочных растворах.

Таблица 2

Сорбция рения и молибдена на сильноосновных анионитах в щелочной среде в статических условиях

Концентрация растворов едкой щелочи в г-экв/л	Сорбция в %							
	AB-16		AB-17		AB-18		AB-27	
	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo
0,05	87,6	71,4	98,5	89,5	98,5	93,2	98,5	92,6
0,10	72,0	54,9	98,0	80,0	98,5	90,2	98,5	87,0
0,50	39,0	8,7	98,5	68,2	98,5	76,0	98,5	81,0
1,0	33,0	1,0	98,5	37,4	98,5	51,0	98,5	66,0
2,5	33,0	0,5	98,0	13,8	98,5	28,0	98,5	42,8
5,0	33,0	1,0	98,0	10,0	98,5	17,0	98,5	23,0

Аниониты AB-17, AB-18 и AB-27 в интервале концентрации растворов щелочи (0,05—5,0 н.) сорбируют рений очень хорошо—порядка 98%; в слабощелочной среде—до 0,5 н. концентрации NaOH они хорошо сорбируют также и молибден, анионит же AB-16 в щелочной среде, так же, как и в кислой, не оправдывает себя.

Высокая сорбция рения на анионитах AB-17, AB-18 и AB-27 объясняется, по всей вероятности, наличием в них четвертичных аммониевых групп как алифатического, так и ароматического рядов.

Для сравнения сорбционной способности анионитов проделаны следующие опыты: к 0,010, 0,025, 0,050, 0,100, 0,250 и 0,500 г воздушносухих анионитов АВ-17, АВ-18 и АВ-27 добавляли раствор 1 н. соляной кислоты или 5 н. NaOH, содержащий по 1,0 мг рения, раствор взбалтывали 1 час, оставляли на день, затем анализом аликвотной части растворов определяли количество сорбированного рения (см. табл. 3).

Полученные в статических условиях данные (табл. 3) еще не указывают на заметную разницу в поведении испытанных нами ионитов. Для более полного сравнения этих сильноосновных анионитов при одинаковых условиях (колонка длиной в 10 см, диаметр 1 см, зернение ионитов 0,5—1,0 мм) экспериментально определялась динамическая обменная емкость по рению до его появления в фильтрате (до проскока). Через колонку со смолами АВ-17, АВ-18 и АВ-27 со скоростью 4—5 мл/мин пропускали растворы в 1 н. концентрации HCl или 5 н. концентрации NaOH, содержащие 40 мг/л рения. Прошедшие через колонки растворы собирали по 100 мл до проскока рения в фильтрат.

Таблица 3

Сорбция рения на сильноосновных анионитах в статических условиях

Концентрация растворов в 2-экв/л	Количество смолы в г	Сорбция в %		
		АВ-17	АВ-18	АВ-27
1 н. HCl	0,010	20,0	20,0	21,2
	0,025	28,5	27,5	29,2
	0,050	55,5	52,0	69,7
	0,100	67,5	61,5	76,0
	0,250	86,0	82,5	86,5
	0,500	91,5	90,0	93,2
5 н. NaOH	0,010	14,0	13,0	18,0
	0,025	25,6	25,5	26,0
	0,050	56,0	50,0	59,5
	0,100	64,6	57,0	67,0
	0,250	88,2	82,5	90,0
	0,500	98,5	98,5	98,6

Таблица 4

Сорбция рения на анионитах в динамических условиях

Число фракций фильтрата по 100 мл	Поглощено рения в мг	Проскок рения в фильтрат из среды					
		1 н. HCl			5 н. NaOH		
		АВ-17	АВ-18	АВ-27	АВ-17	АВ-18	АВ-27
1	4	нет	нет	нет	нет	нет	нет
2	8	"	"	"	"	"	"
3	12	"	"	"	"	"	"
4	16	"	проск.	"	"	"	"
5	20	"	"	"	"	"	"
6	24	"	"	"	"	проск.	"
7	28	проск.	"	"	"	"	"
8	32	"	"	"	проск.	"	"
9	36	"	"	проск.	"	"	"
10	40	"	"	"	"	"	"
11	44	"	"	"	"	"	проск.
12	48	"	"	"	"	"	"

Вышеприведенные рассуждения и данные таблицы приводят к заключению, что аниониты АВ-27, АВ-17, АВ-18 в кислой среде после-

довательно показывают следующие сорбционные свойства по отношению к рению—3 г сорбента в кислой среде поглощают: АВ-27—36 мг, АВ-17—28 мг и АВ-18—16 мг, а в щелочной среде АВ-27 поглощают 44 мг, АВ-17—32 мг, а АВ-18—24 мг. Эти опыты показывают, что по емкости поглощения рения до проскока аниониты располагаются в ряд: АВ-27 > АВ-17 > АВ-18.

Для объяснения разницы в величинах сорбции этих сильноосновных монофункциональных анионитов можно было исходить из: 1) основности этих анионитов; тогда получится ряд: АВ-17 > АВ-27 > АВ-18 [2]; 2) сравнительной положительности азота в них; в этом случае получается следующий ряд: АВ-18 > АВ-27 > АВ-17; 3) если иметь в виду содержание азота в ячейках этих смол, тогда получается другой ряд: АВ-17 > АВ-18 > АВ-27.

Большая емкость поглощения анионитом АВ-27 до проскока ReO_4^- как в кислых, так и в щелочных средах нами объясняется относительной положительностью азота в этом анионите, но нельзя не упомянуть о положительном влиянии гидроксильных групп, способствующих набуханию смолы и тем самым ускорению процесса обмена, что также согласуется с литературными данными [3]. Наблюдаемое на практике положение анионита АВ-18 в конце указанного ряда может быть объяснено экранирующим эффектом пиридинового кольца у АВ-18.

Все эти данные показывают, что аниониты АВ-27, АВ-17 и АВ-18 (особенно АВ-27 и АВ-17) могут быть успешно применены для извлечения и концентрирования рения из производственных сбросных растворов, содержащих рений, и из руд и концентратов после их перевода в раствор как в кислой, так и в щелочной среде.

Исследования в этом направлении продолжаются, и только сравнительное изучение большого количества сильноосновных анионитов даст полное разрешение поставленного вопроса.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 26 XI 1963

Դ. Ս. Դալթոնյան և Մ. Վ. Դարբինյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒԺԵՂ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԻՏՆԵՐԻ ՎՐԱ
ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈՆԻԲԴԵՆԻ ՍՈՐԲՅԱՅԻ
ՀԱՍԵՄԱՏԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. մ. փ. n. փ. n. i. մ.

Մեր նախորդ աշխատանքում նշվել էր, որ մոլիբդենից և ալլ էլեմենտներից ռենիումի բաժանումը հարմար է իրականացնել աղաթթվի և կծու նատրիումի միջավայրում, կիրառելով ուժեղ հիմնային АВ-18 անիոնիտը: Ներկայումս հալտնի են ուժեղ հիմնային ուրիշ անիոնիտներ, օրինակ՝ АВ-16,

AB-17, AB-27-ը, որոնք իրարից տարբերվում են իրենց ակտիվ խմբերի բնույթով և այլ հատկանիշներով: Ներկա աշխատանքի նպատակն էր համեմատել վերոհիշյալ ուժեղ հիմնալին անիոնիտները ռենիումի կլանման խմաստով և նրանցից լավագույնն առաջարկել կիրառության համար:

Համաձայն ստատիկական և դինամիկական ուսումնասիրությունների (աղյուսակներ 1—4) թե՛ թթվային (1 ն. HCl) և թե՛ հիմնային (5 ն. NaOH) միջավայրերում ալս անիոնիտները՝ նրանց վրա ռենիումի կլանվելու տեսակետից դասավորվում են հետևյալ կարգով՝ AB-27 > AB-17 > AB-18:

Ինչ վերաբերում է AB-16-ին, ապա նա և՛ թթու, և՛ հիմնային միջավայրերում իրեն չի արդարացնում և կիրառության համար քիչ պիտանի է:

Կլանման ընդունակության ալսպիսի հերթականությունը՝ AB-17, AB-18 և AB-27-ի չի բացատրվում ելնելով միայն անիոնիտների հիմնայնության ստտիճանից, քանի որ այդ դեպքում պետք է ստացվեր ալսպիսի շարք՝ AB-17 > AB-27 > AB-18, և ոչ էլ ազոտի դրականության չափից, քանի որ կստացվեր ուրիշ շարք՝ AB-18 > AB-27 > AB-17: AB-18-ի համեմատաբար փոքր կլանող ունակությունը, չնայած նրա ազոտի բարձր դրականությանը, բացատրվում է պիրիդինային օղակի էկրանացնող հատկությամբ. ըստ երկվուլթին պիրիդինային օղակը լսանգարում է ReO_4^- փոխանակման համար մոտենալու ազոտի ատոմին:

Ալսպիսով AB-27-ի բարձր կլանող ունակությունը մենք բացատրում ենք մի կողմից նրա ազոտի համեմատաբար բարձր էլեկտրադրականությամբ (AB-17-ի համեմատությամբ), մյուս կողմից էլ՝ OH^- խմբերի առկայությամբ: Վերջիններս ըստ երկուլթին բարելավում են խեժի կինետիկական հատկությունները: AB-18-ի ցածր կլանող ունակությունը բացատրում ենք տարածական գործոնների ազդեցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 511 (1962).
2. Ф. Гельферих, Иовиты. ИЛ, Москва, 1962.
3. К. М. Саладзе, А. Б. Пешков, В. С. Титов, Ионобменные высокомолекулярные соединения, НТИХ, Москва, 1960.

М. Г. Манвелян и Б. А. Талишвили

Сравнительный переход щелочи и глинозема в твердую фазу при обескремнивании калиевых и натриевых алюминатных растворов

В процессе переработки различных глиноземсодержащих пород на глинозем получаются щелочные алюминатные растворы, содержащие 2—5 г/л кремнезема, который в процессе обескремнивания без применения извести удаляется в виде гидроалюмосиликатов.

Природа чисто натриевых алюминатных растворов [1], их обескремнивание [2], изменение состава получающихся при обескремнивании осадков [3, 6] изучены достаточно хорошо. До последнего времени единственным сырьем для получения глинозема были бокситы, не содержащие щелочей; их переработка осуществляется растворами натриевой щелочи, использование которой обусловлено дешевизной производства каустической соды.

В настоящее время сырьевая база глиноземной промышленности расширяется за счет использования нефелиновых и алунитовых пород, содержащих натриевую и калиевую щелочи. Переработка таких пород любым из известных щелочных способов приводит к получению алюминатных растворов, содержащих оба вида щелочи. Так, в частности, при комплексной переработке нефелинового концентрата получают натрий-калиевые алюминатные растворы, переработка же нефелиновых сиенитов по схеме Манвеляна, в зависимости от условий переработки породы, дает возможность получать алюминатные растворы, содержащие только натриевую или только калиевую щелочи или же обе одновременно.

Основные закономерности процесса обескремнивания чисто калиевых и смешанных калий-натриевых алюминатных растворов были изучены ранее [4].

Для получения чистых сортов алюминия необходимо иметь глинозем, содержащий не более 0,06% SiO_2 , а алюминатный раствор с максимальным содержанием 0,050—0,056 г/л кремнезема [5]. Чтобы достичь такой чистоты по кремнезему, обескремнивание алюминатных растворов надо проводить с добавками 5—10 г/л извести к натриевым и 15—20 г/л — к калиевым алюминатным растворам (при средних температурах и продолжительности процесса). Такие добавки способствуют увеличению перехода щелочи и глинозема в белый шлам за счет связывания их в натрий-кальциевый алюмосиликат, кальциевые алюминаты и алюмосиликаты [6].

Представляет интерес сравнительный переход калиевой и натриевой щелочей и окиси алюминия из калиевых и натриевых алюминатных растворов, обескремнивание которых проводится как без добавок, так и с добавками извести до определенного содержания SiO_2 в растворе.

Нами изучен процесс обескремнивания чисто калиевых и чисто натриевых алюминатных растворов, близких по составу к производственным, без добавок и с добавками разных количеств извести (2,5—100 г/л) при различных температурах (150—250°) и экспозициях (1—10 часов),

Растворы алюмината и силиката готовились отдельно внесением в водные растворы едкой щелочи, соответственно, стружкового металлического алюминия марки A_{00} и кремнекислоты (хч).

Опыты проводились в 250 мл автоклаве из нержавеющей стали, снабженном наружным обогревом и мешалкой (150 об/мин); температура и давление измерялись термометром, помещенным в карман автоклава, и манометром.

Растворы алюмината и силиката, отдельно подогретые до 90°, сливались в автоклав. При известковом обескремнивании в автоклав добавлялось также заданное количество извести. После окончания автоклавной обработки раствор отделялся от осадка фильтрованием пульпы в вакууме.

Определение содержания щелочи, окиси алюминия и кремнезема в исходных растворах и фильтрах проводилось по методикам ВАМИ. Определение компонентов в твердых фазах проводилось методами силикатного анализа [7]. Исходные растворы в среднем соответствовали содержаниям $R_{2O_{\text{общ}}}$ (по K_2O) — 1,38; Al_2O_3 — 0,84; SiO_2 — 0,06 моль/л.

Из таблицы 1 видно, что обескремнивание чисто калиевых алюминатных растворов без добавок проходит значительно труднее, чем натриевых. Для достижения содержания 0,480 г/л SiO_2 калиевые алюминатные растворы обескремниваются при 250° в течение 10 часов, тогда как для получения натриевого алюминатного раствора, содержащего 0,412 г/л SiO_2 , достаточен нагрев в течение 1 часа при 150°. В указанных условиях обескремнивания переход компонентов из калиевых алюминатных растворов составляет в процентах соответственно: Al_2O_3 — 1,70, K_2O — 1,05; из натриевых: Al_2O_3 — 2,13, Na_2O — 1,59. Для определения перехода щелочи и Al_2O_3 в осадок при обескремнивании натриевых и калиевых, алюминатных растворов исходили из количеств и концентрации исходных растворов, поступающих на обескремнивание, и из состава и количества осадков. Сравнение перехода щелочи и глинозема из калиевых и натриевых алюминатных растворов при обескремнивании без добавок показывает (табл. 1), что переход Al_2O_3 на одну молекулу SiO_2 в твердые фазы, полученные при обескремнивании и калиевого, и натриевого алюминатных растворов, почти одинаков, а переход щелочи — разный. В твердых фазах, выделяемых из калиевых

Таблица 1

№ пп	Условия опыта		Состав исходного раствора					Состав фильтрата					Состав осадка в %				Переход в твердую фазу по данным анализа осадка в %	
	Т. в °С	экспозиция в часах	K ₂ O _{общ.} в г/л	Na ₂ O _{общ.} в г/л	Al ₂ O ₃ в г/л	α _{крем.}	α _{кауст.}	K ₂ O _{общ.} в г/л	Na ₂ O _{общ.} в г/л	Al ₂ O ₃ в г/л	SiO ₂ в г/л	α _{крем.}	ппп + влажность	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	R ₁ O	Al ₂ O ₃

Натриевые алюминатные растворы

1	150	1	—	88,11	86,77	23,45	1,24	—	83,21	84,00	0,412	204	10,10	33,86	31,86	24,12	1,59	2,13
2	250	10	—	88,11	86,06	23,26	1,25	—	86,18	82,66	0,100	827	10,41	35,60	30,14	23,85	—	—
3	175	5	—	85,13	85,35	23,06	1,22	—	84,54	83,90	0,244	343	10,19	33,94	31,88	23,88	—	—

Кальневые алюминатные растворы

4	250	10	128,49	—	85,58	23,13	1,21	127,20	—	82,90	0,480	173	—	35,65	30,31	25,77	1,05	1,70
5	150	1	131,73	—	85,35	23,06	1,25	126,58	—	84,30	2,800	30	—	—	—	—	—	—
6	175	5	129,23	—	86,06	23,25	1,21	125,30	—	84,70	0,900	94	—	33,77	29,40	26,81	—	—

№ пп	Условия опытов		Состав исходного раствора					Добавка СаО в г/л
	Т. в °С	экспозиция в часах	$K_2O_{обш.}$ г/л	$Na_2O_{обш.}$ г/л	Al_2O_3 г/л	$\alpha_{арем.}$	$\alpha_{кауст.}$	

Н а т р и е в ы е

1	150	1	—	88,09	86,77	23,45	1,26	без доб.
2	150	1	—	87,15	84,87	22,93	1,26	2,50
3	150	1	—	84,73	84,27	22,77	1,23	10,00
4	150	5	—	86,51	83,70	22,62	1,28	2,50
5	200	10	—	88,09	83,91	22,67	1,30	2,50
6	225	1	—	87,10	85,58	23,12	1,25	10,00
7	200	3	—	85,21	83,17	22,47	1,23	10,00
8	250	1	—	85,21	84,15	22,74	1,24	10,00
9	200	1	—	84,73	83,91	22,67	1,23	20,00
10	175	10	—	84,24	84,50	22,83	1,21	10,00
11	250	1	—	86,05	85,14	23,01	1,24	20,00
12	225	3	—	85,66	86,00	23,24	1,22	100,00
13	150	10	—	86,84	86,50	23,37	1,24	100,00
14	200	5	—	88,09	86,78	23,45	1,26	100,00

К а л н е в ы е

15	150	10	132,70	—	86,07	23,26	1,26	5,00
16	225	1	129,52	—	85,10	23,00	1,22	2,50
17	175	10	129,00	—	86,78	23,45	1,20	10,00
18	225	10	128,10	—	83,86	22,66	1,22	5,00
19	225	10	132,47	—	85,45	22,74	1,28	10,00
20	200	10	129,52	—	85,58	23,12	1,22	10,00
21	150	10	131,73	—	86,61	23,40	1,26	25,00
22	225	10	133,94	—	85,70	23,16	1,30	15,00
23	225	1	130,65	—	83,91	22,67	1,23	20,00
24	200	5	131,00	—	86,10	23,27	1,26	20,00
25	250	5	130,20	—	86,06	23,25	1,22	20,00
26	150	10	130,50	—	86,07	23,26	1,22	100,00
27	250	10	133,94	—	83,91	22,67	1,30	100,00
28	175	1	133,20	—	83,43	22,54	1,30	100,00

Состав фильтрата					Состав осадка в %					Переход в твердую фазу по данным анализа осадка в %	
$K_2O_{\text{общ.}}$ г/л	$Na_2O_{\text{общ.}}$ г/л	Al_2O_3 г/л	SiO_2 г/л	$z_{\text{крем.}}$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	R_2O	и др.	R_2O	Al_2O_3

алюминатные растворы

—	82,31	84,00	0,410	205	33,86	31,86	—	24,12	10,12	1,59	2,13
—	85,52	82,02	0,312	263	25,00	21,16	17,30	18,64	17,90	3,09	3,59
—	82,30	80,03	0,120	650	12,00	22,00	33,45	6,77	25,76	2,37	7,77
—	84,85	80,00	0,205	390	24,25	22,52	15,49	18,00	19,84	2,88	3,17
—	85,21	79,71	0,110	725	25,83	22,47	15,68	16,01	20,01	2,44	3,60
—	85,52	80,58	0,080	987	11,63	22,14	32,91	6,23	27,09	2,23	8,02
—	83,87	79,00	0,058	1421	13,26	23,81	32,75	6,20	23,98	1,96	7,75
—	83,35	79,95	0,056	1401	14,62	22,59	35,30	6,80	20,69	2,33	8,05
—	83,15	73,57	0,055	1345	8,03	20,28	44,81	1,67	25,21	0,88	10,95
—	82,16	77,53	0,053	1462	15,05	20,00	33,10	6,56	25,21	1,88	6,31
—	84,65	75,00	0,050	1500	7,88	22,15	47,89	1,34	20,74	0,70	11,10
—	84,73	40,12	0,030	1338	1,65	20,41	46,08	1,30	30,52	3,40	53,37
—	84,73	52,24	0,028	1741	1,65	21,44	44,19	1,24	31,48	3,10	51,56
—	86,84	42,76	0,032	1425	1,72	21,90	47,73	1,27	27,38	3,06	53,66

люминатные растворы

129,50	—	82,87	0,410	202	25,65	21,36	28,86	10,10	13,83	0,94	3,08
127,31	—	82,00	0,312	263	25,99	19,05	19,12	15,51	0,33	1,56	2,90
125,80	—	81,54	0,120	679	12,52	20,05	34,96	5,15	27,33	1,12	6,60
126,60	—	79,88	0,205	387	20,52	19,40	24,09	11,06	25,21	1,46	3,28
131,08	—	79,50	0,110	723	17,03	18,40	40,90	2,80	20,69	0,46	4,41
125,10	—	80,99	0,080	1006	12,95	21,19	35,45	3,21	27,20	0,70	7,07
128,05	—	76,31	0,058	1362	7,30	21,12	43,80	0,87	26,91	0,33	12,20
132,10	—	80,35	0,057	1408	11,20	19,09	42,48	2,42	24,81	0,58	7,25
128,60	—	75,59	0,055	1374	8,08	19,00	44,29	1,18	23,45	0,38	9,95
125,10	—	77,10	0,053	1454	8,84	19,00	44,06	1,30	25,85	0,40	9,04
128,90	—	76,73	0,050	1534	8,65	20,00	46,50	0,92	23,91	0,34	10,40
129,00	—	44,50	0,032	1483	1,75	20,33	47,00	0,56	30,36	0,55	49,09
131,24	—	39,85	0,028	1423	1,68	20,54	44,95	0,46	33,07	0,74	53,30
132,20	—	51,18	0,033	1706	1,67	19,24	45,05	0,86	33,18	1,38	50,18

алюминатных растворов, содержится относительно меньше щелочи, чем в осадках, полученных при обескремнивании натриевых алюминатных растворов, т. е. алюмосиликаты калия, выделенные из калиевых алюминатных растворов, менее богаты щелочью, чем алюмосиликаты натрия.

Поскольку результаты обескремнивания чисто калиевых алюминатных растворов без добавок не могут удовлетворить требованиям глиноземной промышленности в смысле получения кондиционных по SiO_2 растворов, практический интерес представляет обескремнивание с добавками извести. Увеличение количеств добавляемой извести способствует значительному увеличению степени обескремнивания как натриевых, так и калиевых алюминатных растворов. Как видно из данных таблицы 2, можно достигнуть одинаковой степени обескремнивания калиевых и натриевых алюминатных растворов, меняя дозировку извести, температуру и экспозицию процесса. В условиях известкового обескремнивания для получения одного и того же содержания SiO_2 обескремнивание калиевых алюминатных растворов должно проводиться в более жестких условиях, чем натриевых, т. е. с относительно большими добавками CaO , при более высокой температуре и большей экспозиции (табл. 2). Но переход Al_2O_3 из калиевых и натриевых алюминатных растворов (табл. 2) почти одинаков, а переход калиевой щелочи во всех случаях меньше, чем натриевой.

Так, при обескремнивании с добавкой небольших количеств (2,5 г/л) извести (оп. 2 и 16, табл. 2) переход щелочей из калиевых алюминатных растворов составляет 1,56, а из натриевых 3,02%. Степень перехода Al_2O_3 из обоих растворов почти одинакова и приближается к степени перехода Al_2O_3 из таких же растворов, обескремнивание которых проводилось без извести.

При обескремнивании как калиевых, так и натриевых алюминатных растворов с добавкой 20 г/л CaO достигается содержание 0,050 г/л SiO_2 (оп. 11, 25, табл. 2). Но переход щелочи из калиевых алюминатных растворов в осадок меньше, чем из натриевых. Даже при обескремнивании с очень большими добавками (100 г/л) извести (оп. 12—14 и 26—28, табл. 2) переход щелочи и Al_2O_3 из калиевых алюминатных растворов меньше, чем из натриевых. Переход из натриевых алюминатных растворов больших количеств щелочи при обескремнивании с добавками 10—100 г/л CaO можно объяснить тем, что, помимо кальциевых алюминатов и алюмосиликатов, в случае натриевых алюминатных растворов возможно образование натрий-кальциевого алюмосиликата, а в случае калиевых алюминатных растворов — смешанный калий-кальциевый алюмосиликат практически не образуется.

Образование калий-кальциевых алюмосиликатных соединений, как и вообще соединений, в которых кальций может ассоциироваться или замещать калий, мало вероятно, так как величины ионных радиусов K^+ (1,33 Å) и Ca^{++} (1,05 Å) значительно различаются; а ионные радиусы Na^+ (0,98 Å) и Ca^{++} являются близкими.

В ы в о д ы

1. Изучена степень перехода глинозема и щелочей в осадок при обескремнивании натриевых и калиевых алюминатных растворов. При обескремнивании калиевых алюминатных растворов без извести в более жестких условиях переход щелочи в осадок меньше, чем из натриевых, а переход Al_2O_3 почти одинаков при аналогичных условиях обескремнивания. Это дает основание предполагать, что из чисто натриевых и чисто калиевых алюминатных растворов осаждаются щелочные гидроалюмосиликаты с различными количествами щелочи на 1 молекулу Al_2O_3 (мол. отн. $K_2O/Al_2O_3 = 0,96-0,98$, мол. отн. $Na_2O/Al_2O_3 = 1,21-1,23$).

2. Переход K_2O из калиевых алюминатных растворов в осадок при обескремнивании с добавкой извести (2,5—100 г/л) также меньше, чем из натриевых алюминатных растворов. В случае обескремнивания калиевых алюминатных растворов с известью образуются в основном кальциевые алюмосиликаты, а в случае натриевых алюминатных растворов — не только кальциевые, но и, по-видимому, натрий-кальциевые алюмосиликаты.

3. Переход Al_2O_3 в осадок из калиевых алюминатных растворов при больших добавках CaO (20—100 г/л) меньше, чем из натриевых алюминатных растворов при одних и тех же степенях обескремнивания.

4. Молярная доля натриевой щелочи в натриевом алюмосиликате (0,39), получающемся при обескремнивании алюминатных растворов без добавок, больше, чем молярная доля калиевой щелочи в калиевом алюмосиликате (0,28). Аналогичная картина наблюдается при сравнении молярных долей щелочей в случае добавок различных количеств извести (2,5—10—100 г/л): молярная доля щелочи в твердой фазе соответственно составляет 0,29—0,10—0,02 в случае обескремнивания натриевых алюминатных растворов и 0,17—0,054—0,006—при обескремнивании калиевых растворов.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 20 VII 1963

Մ. Գ. Մանվելյան և Բ. Ա. Թադևոսյան

ՀԻՄՔԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԱՄԵՍԱՏԱԿԱՆ ԱՆՑՈՒՄԸ
ԿԱՐԾՐ ՖԱԶ ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱԶՐԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է զուտ կալիումական և նատրիումական ալլումինատային լուծույթների խոր սիլիկազրկումը՝ կախված կրի ռարբեր ավելցուկներից, ջերմաստիճանից և փորձի տեղութիւն ժամանակամիջոցից:

Պարզված է ալյումինիումի օքսիդի կալիումական և նատրիումական լուծույթների սիլիկադրկման ժամանակ հիմքի նստվածք անցնելու աստիճանը:

Ապացուցված է, որ առանց կրի կալիումական ալյումինատալին լուծույթների սիլիկադրկման ժամանակ, որն ընթանում է ալիլի խիստ պայմաններում, քան նատրիումական ալյումինատալին լուծույթների սիլիկադրկումը՝ հիմքի սնցումը նստվածք ալիլի քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատալին լուծույթներից, իսկ Al_2O_3 սնցումը սիլիկադրկման միևնույն պայմաններում համարյա նույնն է: Այդ թույլ է տալիս ենթադրել, որ զուտ կալիումական և զուտ նատրիումական ալյումինատալին լուծույթներից նստվածք են անցնում հիմնալին հիդրոալյումասիլիկատների՝ Al_2O_3 -ի մեկ մոլեկուլին ընկնող հիմքի տարրեր քանակությամբ:

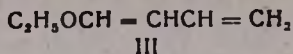
Ցույց է տրված, որ կրի ավելացումով ($2,50-100$ գ/լ) սիլիկադրկման ժամանակ, K_2O -ի սնցումը նստվածք կալիումական ալյումինատալին լուծույթներից քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատալին լուծույթներից, որը բացատրվում է հիմնականում կալցիումական ալյումասիլիկատների դոլայմամբ, իսկ նատրիումալյումինատալին լուծույթների դեպքում ոչ միայն կալցիումական, այլև նատրիում-կալցիումական ալյումասիլիկատների գոյացմամբ:

Ցույց է տրված նույնպես, որ կալիումական ալյումինատալին լուծույթներից $20-100$ գ/լ քանակությամբ կրի ավելացման դեպքում Al_2O_3 սնցումը նստվածք ալիլի քիչ է, քան նատրիումական ալյումինատալին լուծույթներից՝ միևնույն աստիճանի սիլիկադրկման դեպքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

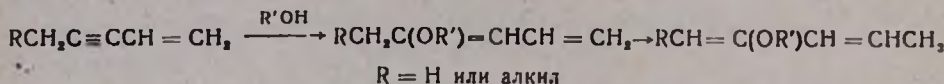
1. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиздат, Москва, 1955, 233; Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов. НТО цвет. металлургии, Ленинград, 1959; С. И. Кузнецов, Цвет. металлы 8, 48 (1963).
2. Ф. И. Строков, В. А. Мусяков, Р. В. Прокофьева, Труды ГИПХ 32, 147 (1940); Б. Х. Шварцман, Н. С. Волкова, Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. СО АН СССР, Новосибирск, 1960, 125.
3. И. С. Лилеев, Докт. диссертация, Новосибирск, 1949; М. Ф. Малышев, Труды ВАМИ 44, 47 (1960); О. И. Аракелян, А. А. Чистякова, Труды VI Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. АН СССР, Москва, 1962.
4. М. Г. Манвелян, А. А. Ханамиян, С. А. Бахчисарайцева, Б. А. Талиашвили, Н. Т. Мкртчян, Цвет. металлы 7, 45 (1962); 11, 66 (1962); М. Г. Манвелян, А. А. Ханамиян, Б. А. Талиашвили, Б. В. Никогосян, Л. Г. Олобикян, М. Г. Степанян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 283 (1964).
5. М. Н. Смирнов, В. А. Крочевский, Р. И. Меламед, Легкие металлы 8, 3 (1959).
6. М. Г. Лейтейзен, М. С. Белецкий, Цвет. металлы 9, 49 (1963).
7. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. АН СССР, Москва, 1961.

* Предыдущие сообщения этой серии см. [1].



Авторы полагают, что при присоединении этилового спирта к винилацетилену наряду с высококипящими веществами, в качестве основного продукта реакции, образуется бутин-2-илэтилэфир с некоторым количеством с 1-этоксипутадиена-1,3.

Интересно, что присоединение спиртов к винилалкилацетиленам в присутствии порошкообразного едкого кали или алкоголята натрия в запаянных трубках при 150—155° происходит по схеме [6]:



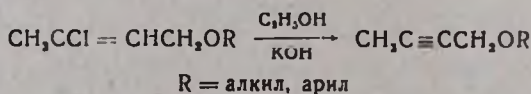
Как показали ИК-спектры полученных веществ, эти эфиры содержали только сопряженную систему двойных связей и не содержали алленовой или ацетиленовой группировок.

Такой порядок присоединения объясняется влиянием алкильной группы, которая вызывает перераспределение электронной плотности в сопряженной системе.

Присоединение спиртов к винилацетилену нами осуществлено при нормальном давлении каталитическим действием алкоголята натрия или калия следующим образом: в реакционную колонку через спирт, содержащий некоторое количество соответствующего алкоголята, при 105—110° пропусклся сухой винилацетилен с расчетом на почти полное поглощение. При работе со спиртами, кипящими ниже 100°, для поддержания требуемой температуры реакции бралась смесь соответствующего спирта с высококипящим инертным растворителем (диизоамиловый эфир).

Во всех случаях в качестве основного продукта реакции выделен соответствующий бутин-2-илалкилэфир (выход бутилбутил- и высших алкилэфиров достигает 85—87%).

ИК-спектры полученных эфиров (независимо от характера щелочного агента, используемого в качестве катализатора) показали наличие тройной связи и отсутствие как алленовой, так и диеновой группировок. Физические константы близки к константам бутин-2-илалкилэфиров, полученных отщеплением хлористого водорода от 3-хлорбутен-2-илалкилэфиров по прописи [1]:

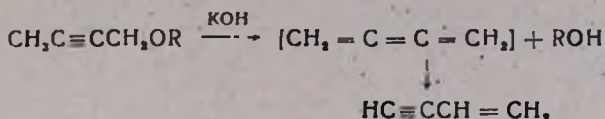


Таким образом, наши данные подтверждают образование бутин-2-илалкилэфиров при присоединении спиртов к винилацетилену под действием алкоголятов.

По-видимому, побочное образование диенового эфира (1-этоксипутадиена-1,3) является результатом сравнительно жестких условий, примененных Роттенбергом [3] и Вихтерле [5] при данной реакции.

Проведение процесса при нормальном давлении практически исключает полимеризацию (осмоление) винилацетилена и образование высококипящих продуктов.

Оптимальная температура реакции 105—110°. Ниже этой температуры реакция присоединения замедляется. Выше 110° (при 110—115°) усиливается, по-видимому, обратный процесс, т. е. расщепление образовавшегося бутинилалкилэфира на винилацетилен и соответствующий спирт [7]:



Вышесказанное подтверждено специальным опытом; при нагревании бугинилалкилэфиров в соответствующем спирте в присутствии алкоголята калия уже при 115° начинается выделение винилацетилена, которое с повышением температуры усиливается (при 125—130° реакция протекает интенсивно).

Присоединение спиртов к винилацетилену при нормальном давлении целесообразно проводить со спиртами, кипящими выше 100—105°. Использование низкокипящих спиртов осложняется трудностью создания необходимой концентрации катализатора (алкоголята) и соответствующего спирта при 105—110° в диизоамиловом эфире.

На примере получения пропил-, бутил- и изоамилбутинилэфиров показано также, что при применении алкоголята калия вместо алкоголята натрия процесс присоединения спиртов идет почти в два раза быстрее.

Выходы алкилбутинилэфиров колеблются в пределах 63—87%. При работе с низшими спиртами имеют место некоторые потери исходного спирта как при проведении реакции (уносится винилацетиленом), так и при обработке реакционной смеси (растворяется в воде).

Экспериментальная часть*

Присоединение спиртов к винилацетилену действием алкоголятов натрия. а) *Присоединение спиртов, кипящих выше 100°.* В колонку (высота 50 см, диаметр 4 см) с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой помещался раствор изоамилата натрия, полученный из 352 г (4 моля) сухого изоамилового спирта и 18,4 г (0,8 г-ат.) натрия. Содержимое реактора, температура которого поддерживалась постоянной с помощью терморегулятора, нагревалось масляной рубашкой (циркулирующее вазелиновое масло).

Через раствор (снизу колонки) в течение 20 часов при 105—110° пропускался сухой винилацетилен с расчетом почти полного поглощения.

* Условия и результаты опытов приведены в таблице 1, физико-химические константы полученных эфиров—в таблице 2.

Таблица 1

Синтез эфиров $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OR}$

R	Катализатор	Общее количество взятого спирта		Кол-во алкоголята		Продолж. реакции в часах	Кол-во израсход. спирта в г	Кол-во полученного эфира			Выход в % (рассчитан. на израсход. спирт)	Кол-во эфира в моль/ч, рассчитанное на 1 моль катализатора
		в г	в молях	в г	в молях			в г	в г/ч	в моль/ч		
CH_3	CH_3ONa	64	2	21,6	0,4	10	4,1	6,8	0,68	0,008	63,5	0,02
C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	92	2	27,2	0,4	10	5,1	8,5	0,85	0,008	78,7	0,02
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	240	4	65,6	0,8	10	17,51	26,9	2,69	0,024	82,3	0,03
C_3H_7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OK}$	240	4	78,4	0,8	10	34,8	54,1	5,41	0,00483	83,1	0,0603
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{ONa}$	296	4	76,8	0,8	20	45	65,32	3,27	0,026	84,8	0,032
C_4H_9	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$	291	~4	89,6	0,8	6	23,5	34,8	5,8	0,046	87,0	0,0575
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$	352	4	88	0,8	20	70	93,7	4,7	0,034	84,1	0,043
н-ю- C_5H_{11}	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OK}$	343	~4	100,8	0,8	20	160,4	222,2	11,11	0,07	87,1	0,0875
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$	350	4	100,8	0,8	6	50,2	66,13	11,02	0,079	82,8	0,098
C_6H_{13}	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OK}$	406	4	112	0,8	6	54,3	69,03	11,5	0,074	84,1	0,09
C_7H_{15}	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OK}$	454,8	4	131,2	0,8	6	71,9	83,26	13,9	0,08	86,9	0,1

После охлаждения в реактор прибавлялось 50 мл воды и смесь нейтрализовалась пропусканием углекислого газа. Выпавший карбонат отфильтровывался. Масляный слой отделялся, сушился над сернокислым натрием и фракционировался на лабораторной колонке. Получено обратно 282 г изоамилового спирта (т. кип. 126—128°/680 мм) и 93,7 г (83,9% считая на прореагировавший спирт) бутин-2-илизоамилового эфира, т. кип. 170—172°/680 мм; n_D^{20} 1,4343; d_4^{20} 0,8325. MR_D найдено 43,72; вычислено 43,40. Побочные продукты, и продукты осмоления винилацетилена практически отсутствуют.

Таблица 2

Физические константы эфиров $CH_3C \equiv CCH_2OR$

R	Молекулярная формула	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Анализ в %			
							найденно		вычислено	
							С	Н	С	Н
CH_3	$C_5H_{10}O$	95—96/680	1,4223	0,8549	24,95	24,93	—	—	—	—
C_2H_5	$C_6H_{12}O$	115—116/680	1,4247	0,8454	29,56	29,55	—	—	—	—
C_3H_7	$C_7H_{14}O$	136—137/680	1,4230	0,8409	33,83	34,17	—	—	—	—
C_4H_9	$C_8H_{16}O$	156,5—157/680	1,4330	0,8380	38,94	38,79	—	—	—	—
$C_5H_{11}^*$	$C_9H_{18}O$	175—176/680	1,4385	0,8360	43,85	43,40	77,0	11,21	77,14	11,43
изо- C_5H_{11}	$C_9H_{18}O$	169,5—170,5/680	1,4350	0,8323	43,7	43,40	—	—	—	—
$C_6H_{13}^*$	$C_{11}H_{20}O$	73—74/3	1,4388	0,8355	48,29	48,02	77,51	11,14	77,92	11,7
$C_7H_{15}^*$	$C_{11}H_{20}O$	90—91/3	1,4390	0,8349	52,92	52,64	78,1	11,59	78,57	11,9

* Эти соединения получены впервые.

ИК-спектр, полученный на приборе ИКС—14, показал наличие тройной связи (2257 см^{-1}) и $C-O-C$ -связи (1120 см^{-1})*. Аналогично получен бутин-2-илбутиловый эфир.

б) *Присоединение спиртов, кипящих ниже 100°*. В ту же реакционную колонку помещалась смесь 200 мл диизоамилового эфира (свободного от изоамилового спирта) с т. кип. 168—169°/680 мм и 120 г (2 моля) абсолютного *n*-пропилового спирта; к ней далее прибавлялось постепенно 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия. Через смесь при 106—108° в течение 10 часов пропускался сухой винилацетилен (с расчетом почти полного поглощения). После охлаждения содержимое реактора обрабатывалось аналогично предыдущему. Получено обратно 97,2 г исходного пропилового спирта (т. кип. 92—93°/680 мм) и 35,2 г бутинилпропилового эфира.

При получении бутинилэтилового эфира для обеспечения оптимальной температуры реакции (105—110°) к 200 мл диизоамилового эфира прибавлялось 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия и 50 г абсолютного этилового спирта. В течение реакции (10 часов) из капельной воронки

* Спектр снят в Ереванском филиале ВНИИСК Данеляном В.

прибавлялось 42 г спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не спадала ниже 105°. Получено обратно 74,8 г исходного спирта и 8,5 г бутинилэтилового эфира с т. кип. 115—116°/680 мм.

Для получения бутинилметилового эфира в реакторе бралось 200 мл диизоамилового эфира, 53 г абсолютного метилового спирта и 9,2 г (0,4 г-ат.) натрия. В ходе реакции прибавлялось еще 8,7 г спирта. Так как полученный спиртовой раствор алкоголята в основном отслаивается от растворителя, то опыт проводился при перемешивании.

В результате получено обратно 59,9 г исходного спирта и 6,8 г вещества, кипящего при 92—93°/680 мм.

Присоединение спиртов к винилацетилену под действием алкоголята калия. Присоединение изоамилового спирта. Из раствора 48,5 г (0,8 моля) едкого кали в 430 г изоамилового спирта отгонялось 101,4 г смеси изоамилового спирта и воды (до начала отгонки безводного изоамилового спирта).

Раствор алкоголята калия переносился в цилиндрический реактор и далее опыт проводился аналогично опыту а. Выделено 182,6 г исходного изоамилового спирта и 222,2 г бутинилизоамилового эфира, кипящего при 168—172°/680 мм. В другом опыте алкогольат калия готовился из изоамилового спирта и металлического калия; получены сходные результаты.

Присоединение бутилового, амилового, гексилового и гептилового спиртов проводилось аналогично опыту а, в случае же пропилового спирта—аналогично опыту б с той разницей, что применялся алкогольат не натрия, а калия.

Определение температуры начала расщепления бутин-2-илизоамилового эфира. а) *При нагревании с порошкообразным едким кали.* 8,75 г (0,062 моля) бутинилизоамилового эфира и 3,5 г (0,062 моля) порошкообразного едкого кали при перемешивании постепенно нагревались в токе азота в колбе с термометром и обратным холодильником. Образовавшийся винилацетилен, выдуваемый азотом, пропускается в раствор Илосвая. При температуре 95° началось выделение винилацетилена (появление желтого ацетиленида в растворе Илосвая), ставшее при 115—117° интенсивным.

б) *При нагревании с изоамилатом калия в присутствии изоамилового спирта.* В колбу помещалось 35 г изоамилового спирта и 3,5 г едкого кали, часть спирта отгонялась с водой (20 г). К полученному раствору алкоголята прибавлялось 8,75 г бутин-2-илизоамилового эфира, далее смесь нагревалась. При 115—117° началось выделение винилацетилена, ставшее при 120—125° интенсивным.

В одном из опытов к 33 г (0,25 моля) изоамилата калия в растворе 72 г изоамилового спирта при 120—125° по каплям прибавлялось 70 г (0,5 моля) бутин-2-илизоамилового эфира. В змеевике (охлаждаемом в сосуде Дьюара до —50°) собралось 20,1 г (выход 77,3%) винилацетилена.

Полученный винилацетилен кипит и полностью испаряется при 4,5—5°/680 мм, с раствором Илосвая образует желтый осадок ацетиленида меди.

Выводы

1. Присоединение спиртов к винилацетилену при каталитическом действии алкоголята натрия или калия впервые осуществлено при нормальном давлении. При температуре 105—110° с 85—87%-ными выходами получены бутин-2-илалкилэфиры, причем применение алкоголята калия вместо алкоголята натрия ускоряет реакцию почти в два раза.

2. Выше 105—110° происходит интенсивное расщепление образовавшегося бутинилалкилэфира в винилацетилен и соответствующий спирт. Реакцию присоединения спиртов к винилацетилену при нормальном давлении целесообразно проводить со спиртами, кипящими выше 100°.

3. Проведение реакции в указанных условиях исключает полимеризацию (осмоление) винилацетилена и образование высококипящих продуктов. В продуктах отсутствуют соединения с алленовой или диеновой группировками.

Ереванский филиал

Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука

Поступило 9 IV 1964

Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մեջոյան և Ս. Մ. Գառապոյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. Ալկոհոլատների ազդեցությամբ վինիլացետիլենին սպիրտների միացման
ռեակցիայի մասին

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալկոհոլատների ազդեցությամբ վինիլացետիլենին սպիրտների միացման ռեակցիան, որը մենք իրականացրել ենք նորմալ ճնշման տակ կալիումի, ինչպես և նատրիումի ալկոհոլատների կատալիտիկ ազդեցությամբ:

Հաստատված է, որ սպիրտների միացման ռեակցիայի արդյունքը հանդիսանում են բուտին-2-իլ-ալկիլային եթերները, ինչպես այդ ցուլց են տվել Կարոզերսը և աշխատակիցները՝ ռեակցիան բարձր ճնշման տակ իրականացնելիս: Ցուլց է տրված, որ կալիումի և նատրիումի ալկոհոլատների ազդեցությունը միատիպ է: Կալիումի ալկոհոլատն օգտագործելիս միացման պրոցեսը ընթանում է մոտ երկու անգամ ավելի արագ, քան նատրիումի ալկոհոլատ օգտագործելիս: Միացման պրոցեսը նորմալ ճնշման տակ կատարելիս վինիլացետիլենի պոլիմերացում (սեփացում) և բարձր եռացող պրոդուկտների առաջացում գործնականորեն տեղի չի ունենում: Ռեակցիայի պրո-

դուկտներում բացակայում են նաև արենային կամ դիննային խմբավորումներ պարունակող միացությունները: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի օպտիմալ ջերմաստիճանը $105-110^{\circ}$ է: Այլիի բարձր ջերմաստիճանում զգալի է դառնում հակադարձ պրոցեսի ընթացքը՝ առաջացած բուտինիլալիլիթերների ճեղքումը վինիլացետիլենի և համապատասխան սպիրտի:

Վինիլացետիլենին սպիրտների միացման ռեակցիան նորմալ ճնշման տակ հարմար է իրականացնել 100° -ից բարձր եռացող սպիրտների հետ, որոնց դեպքում ստացվող բուտինիլալիլիթերների ելքերը հասնում են $85-87\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

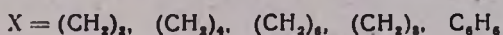
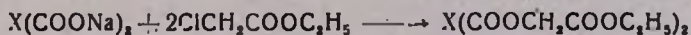
1. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 4, 79 (1947); 1, 259 (1948); Г. М. Мкрян, В. О. Бабаян, Н. А. Папазян, там же 5, 17 (1952).
2. R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 56, 1164 (1934).
3. И. А. Роттенберг, М. А. Фаворская, ЖОХ 8, 186 (1936).
4. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 57, 2255 (1935).
5. O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. Listy 38, 297 (1948).
6. А. А. Петров, Б. С. Купин, ЖОХ 29, 1151 (1959).
7. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР 9, 111 (1948).

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Ди-карбэтоксиметилловые эфиры двуосновных карбоновых кислот

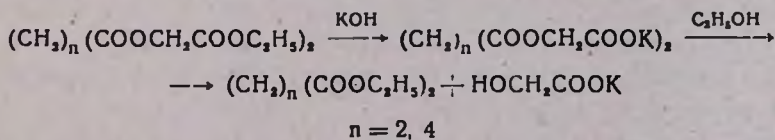
В продолжение исследований по синтезу и изучению соединений с несколькими сложноэфирными функциями [1, 2] изучалась конденсация натриевых солей различных двуосновных карбоновых кислот с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты. Некоторые представители этого класса соединений, особенно ди-карбэтоксиметилловые эфиры фталевой и адипиновой кислот, могли представить определенный интерес в качестве новых возможных пластификаторов.

Установлено, что при проведении синтеза в более жестких условиях (при увеличении количества катализатора — пиридина или гексаметилентетрамина, избытка этилхлорацетата и повышении температуры) выходы ожидаемых ди-карбэтоксиметилловых эфиров более высокие, чем при получении соответствующих эфиров О-ацилгликолевых кислот:



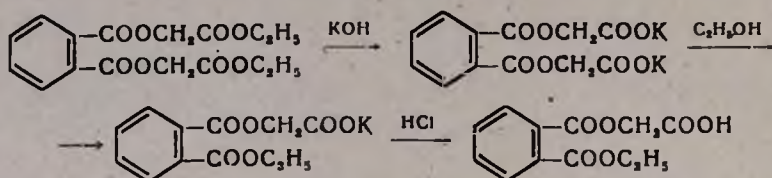
Было интересно выяснить направленность реакции омыления синтезированных эфиров, учитывая наличие в них четырех сложноэфирных групп. Оказалось, что действие спиртового едкого кали (при молярном соотношении эфира и щелочи 1:2) на полученные эфиры приводит к образованию этиловых эфиров двуосновных карбоновых кислот и гликолята калия.

Можно полагать, что данные эфиры, аналогично эфирам ацетил- и фенилацетилгликолевых кислот [2], сначала омыляются по месту крайних сложноэфирных групп, а образующиеся при этом соли под действием среды далее подвергаются перэтерификации:

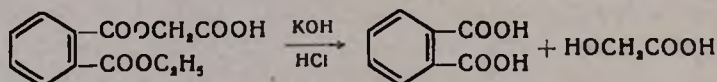


Несколько иначе протекает омыление ди-карбэтоксиметиллового эфира фталевой кислоты. Установлено, что в аналогичных условиях из указанного эфира в основном получается калиевая соль О-(о-карбэтокси)-бензоилгликолевой кислоты и гликолят калия. Это дает основание утверждать, что исходный эфир, омыляясь за счет крайних

сложноэфирных групп, образует сравнительно устойчивую в спиртовой среде калиевую соль ди-карбоксиметилового эфира, которая, в противоположность соответствующим солям вышеуказанных алифатических двуосновных кислот, переэтерифицируется лишь наполовину:



Выделенная из полученной соли О-(о-карбэтоксн)-бензоилгликолевая кислота при полном омылении дает фталевую и гликолевую кислоты:



Экспериментальная часть

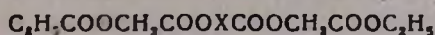
Ди-карбэтоксиметиловые эфиры двуосновных алифатических карбоновых кислот. Смесь 49 г (0,4 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты (т. кип. 138—140°/680 мм), 1 г уротропина и 0,1 моля натриевой соли двуосновной карбоновой кислоты при перемешивании нагревают на масляной бане при 165—170° в течение 4,5—5 часов. По окончании реакции к смеси приливают эфир, отфильтровывают выпавший хлористый натрий, эфир и избыток этилхлорацетата удаляют на водяной бане под уменьшенным давлением, остаток перегоняют в вакууме. После перегонки эфиры кристаллизуются; их перекристаллизовывают из 50%-ного этанола.

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

Ди-карбэтоксиметиловый эфир фталевой кислоты. Смесь 49 г (0,4 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты, 0,5 г пиридина и 21 г (0,1 моля) натриевой соли фталевой кислоты при перемешивании нагревают на масляной бане при 145—150° в течение 4,5—5 часов. По окончании реакции к смеси приливают эфир, отфильтровывают выпавший хлористый натрий, фильтрат промывают водой и высушивают над безводным хлористым кальцием. Эфир и избыток этилхлорацетата удаляют на водяной бане под уменьшенным давлением, а остаток перегоняют в вакууме.

Омыление ди-карбэтоксиметиловых эфиров алифатических двуосновных карбоновых кислот. 10 г (0,034 моля) ди-карбэтоксиметилового эфира янтарной кислоты растворяют при нагревании в 40 мл абсолютного этилового спирта и затем при комнатной температуре по каплям приливают 4,2 г (0,075 моля) едкого кали в 25 мл спирта. По окончании прибавления смесь нагревают на водяной бане в течение

Таблица



X	Т. кип. в °C/мм	Т. пл. в °C	Выход в %	Молекулярная формула	Анализ в %			
					С		Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(CH_3)_2$	187—190/3	72	70,0	$C_{12}H_{18}O_8$	49,42	49,65	6,89	6,20
$(CH_3)_4$	197—200/1	49	92,7	$C_{14}H_{22}O_8$	52,68	52,83	7,05	6,91
$(CH_3)_6$	213—216/5	54	78,0	$C_{16}H_{26}O_8$	55,89	55,49	7,21	7,51
$(CH_3)_8^*$	211—215/3	—	73,2	$C_{18}H_{30}O_8$	57,42	57,75	7,62	7,99
C_4H_9	212—215/3	47	61,0	$C_{16}H_{24}O_8$	56,56	56,80	5,01	5,32

* n_D^{25} 1,4510; d_4^{20} 1,0809; по литературным данным, n_D^{25} 1,4469; d_4^{20} 1,0809 [5].

часа. После отгонки спирта к остатку приливают эфир и фильтруют. Содержимое фильтра — калиевая соль гликолевой кислоты, т. пл. 117°; температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Выход 7,7 г (98,7%).

После промывания фильтрата водой, высушивания над безводным сернокислым магнием и удаления растворителя при 86—87°/4 мм перегоняют этиловый эфир янтарной кислоты. Выход 3 г (50%); n_D^{20} 1,4210; d_4^{20} 1,0466 (по литературным данным, т. кип. 85—86°/6 мм; n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 1,0402 [3]).

Омылением 10 г (0,031 моля) ди-карбэтоксиметилового эфира адипиновой кислоты, 3,85 г (0,068 моля) едкого кали получают 6,5 г (91%) калиевой соли гликолевой кислоты, т. пл. 117°.

Из эфирного экстракта выделяют этиловый эфир адипиновой кислоты; т. кип. 109—110°/3 мм. Выход 2,5 г (40%); n_D^{20} 1,4290; d_4^{20} 1,0117 (по литературным данным, т. кип. 114—115°/8 мм; n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 1,0086 [4]).

Омыление ди-карбэтоксиметилового эфира фталевой кислоты. 12,7 г (0,037 моля) ди-карбэтоксиметилового эфира фталевой кислоты растворяют при нагревании в 40 мл абсолютного этилового спирта и при комнатной температуре по каплям приливают 4,6 г (0,081 моля) едкого кали в 35 мл спирта. По окончании прибавления смесь нагревают на водяной бане в течение часа, после чего охлаждают и фильтруют. Содержимое фильтра кипятят в спирте, при этом калиевая соль гликолевой кислоты переходит в спирт и выделяется при охлаждении (3,5 г, т. пл. 117°).

Из полученного фильтрата удаляют спирт, остаток промывают эфиром, растворяют в воде и подкисляют разбавленной соляной кислотой; при этом выделяется густая маслообразная масса, которую экстрагируют эфиром и высушивают безводным сернокислым магнием.

Остаток после удаления эфира — 5,4 г представляет собой О-(о-карбэтоксн)-бензоилгликолевую кислоту, разлагающуюся при перегонке в вакууме.

Найдено %: С 57,57; Н 4,95
 $C_{12}H_{12}O_6$. Вычислено %: С 57,14; Н 4,76.

Получена серебряная соль.

Найдено %: Аг 30,52
 $C_{12}H_{12}O_6Ag$. Вычислено %: Аг 30,08.

Омыление О-(о-карбэтоксн)-бензоилгликолевой кислоты. 4,4 г (0,017 моля) О-(о-карбэтоксн)-бензоилгликолевой кислоты омыляют 3,02 г (0,053 моля) едкого кали. Выделяют 6 г смеси калиевых солей фталевой и гликолевой кислот. Подкислением водного раствора смеси выделяют фталевую кислоту. Выход 2,4 г (85%).

В ы в о д ы

1. Получены некоторые ди-карбэтоксиметиловые эфиры двуосновных карбоновых кислот, большинство которых описывается впервые.

2. Показано, что ди-карбэтоксиметиловые эфиры двуосновных алифатических кислот под действием спиртового едкого кали образуют соответствующие этиловые эфиры и гликолят калия, между тем как ди-карбэтоксиметиловый эфир фталевой кислоты в аналогичных условиях в основном дает гликолят калия и калиевую соль О-(о-карбэтоксн)-бензоилгликолевой кислоты.

Армянский сельскохозяйственный институт
 Кафедра общей химии

Поступило 8 II 1964

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չափրյան

ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԻ-ԿԱՐԲԵԹՕԲՍԻՍԵԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստացված և բնութագրված են երկհիմն կարբոնական թթուների գրականության մեջ չնկարագրված դի-կարբեթօքսիմեթիլալին էսթերները: Սրանք սինթեզված են համապատասխան թթուների նատրիումական աղերի և էթիլքլորացնետառի փոխազդեցությամբ պիրիդինի կամ հեքսամեթիլենտետրամինի՝ որպես կատալիզատորի ներկալությամբ:

Ցուլց է տրված, որ երկհիմն ալիֆատիկ կարբոնական թթուների դի-կարբեթօքսիմեթիլալին էսթերները կծու կալիումի սպիրտալին լուծույթի ազդեցությամբ վեր են ածվում համապատասխան թթուների էթիլալին էսթերների և կալիումի գլիկոլատի, իսկ ֆթալաթթվի դի-կարբեթօքսիմեթիլալին

էսթերը նույն պայմաններում հիմնականում վեր է ածվում կալիումի գլիկո-
լատի և O-(O-կարբէթօքսի)-բենզոիլգլիկոլաթթվի կալիումական աղի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

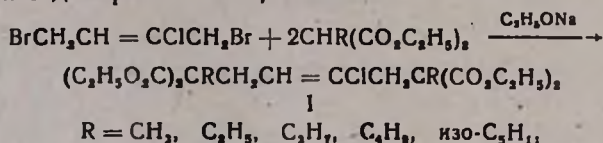
1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 417 (1959); 18, 475 (1963).
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 465 (1963).
3. Словарь орг. соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 647.
4. Beilst. 2. 4 Ver., 1 Erg., 652.
5. Патент США 260877 С. А. 47, 7537 (1953)].

А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян и М. Т. Дангян

Синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3- -дикарбоновых-1,6 кислот

В ранее опубликованных работах были описаны замещенные γ , γ -диметилаллил-[1], γ -хлораллил-[2], γ -хлоркротил-[3], β -хлораллил-[4] и δ -метоксиметил- γ -хлоркротилмалоновые эфиры [5] и соответствующие уксусные кислоты, на основе которых разработан синтез окси-[1, 6], оксо-[7] и карбокси- γ -лактонов [8].

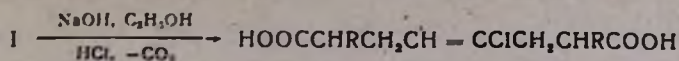
С целью изыскания путей синтеза дилактонов в качестве исходных веществ нами получены ранее не описанные 1,6-дизамещенные 3-хлоргексен-3-дикарбоновые-1,6 кислоты:



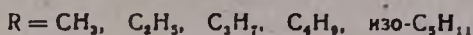
Исходный дибромид получен по прописи Петрова [9]. При взаимодействии однозамещенных малоновых эфиров с 1,4-дибром-2-хлорбутеном-2 (2:1) основным веществом является продукт межмолекулярного диалкилирования, который легко очищается от исходных веществ. В случае же малонового эфира образуется смесь продуктов. Наиболее вероятно, что в этом случае помимо межмолекулярного диалкилирования происходит также и внутримолекулярное диалкилирование, возможность которого исключена в случае однозамещенных малоновых эфиров. Работы по окончательному выяснению этого вопроса продолжаются.

В литературе описана аналогичная конденсация с 1,4-дибромбутеном-2 [10]. Авторы указывают, что при алкилировании малонового эфира помимо нормальной реакции по типу S_N2 имеет место аномальная реакция S_N2' , приводящая к образованию диэтилового эфира 2-винилциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и тетраэтилового эфира 2-винилбутан-1,1,4,4-тетракарбоновой кислоты.

Такое аномальное протекание реакции при конденсации замещенных малоновых эфиров нами не наблюдалось, что, вероятно, связано с затруднением аллильной изомеризации в 1,4-дибром-2-хлорбутене-2 благодаря наличию электрооакцепторной группы Cl при двойной связи. Щелочной гидролиз эфиров (I), осуществленный 3—5-часовым кипячением с 10%-ным спиртовым раствором едкого натра, и последующее декарбоксилирование без выделения соответствующих тетракарбоновых кислот приводит к 1,6-дизамещенным 3-хлоргексен-3-дикарбоновым-1,6 кислотам (II):



II



Экспериментальная часть

Тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот (I). К алкоголяту натрия, приготовленному из 300 мл абсолютного спирта и 23 г (1 г-ат.) натрия, прибавлялся 1 моль однозамещенного малонового эфира. Смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. По охлаждении к смеси приливалось по каплям 124,5 г (0,5 моля) 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 и смесь нагревалась на водяной бане до исчезновения щелочной реакции (на лакмус). После отгонки спирта остаток растворялся в возможно малом количестве воды. Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот фракционировались при уменьшенном давлении. Константы эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl в %	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	90	220—222/8	C ₂₀ H ₃₁ O ₈ Cl	1,4590	1,1481	96,76	96,36	8,49	8,48
C ₂ H ₅	60	195—198/1,5	C ₂₂ H ₃₅ O ₈ Cl	1,4659	1,1130	115,02	114,84	7,58	7,67
C ₃ H ₇	61	223—225/2	C ₂₄ H ₃₉ O ₈ Cl	1,4623	1,0887	123,89	124,08	7,09	7,23
C ₄ H ₉	60	207—210/1,5	C ₂₆ H ₄₃ O ₈ Cl	1,4625	1,0720	133,05	133,32	7,10	6,84
изо-C ₃ H ₇	71	225—229/2	C ₂₆ H ₄₇ O ₈ Cl	1,4600	1,0529	142,10	142,56	7,00	6,49

1,6-Дизамещенные 3-хлоргексен-3-дикарбоновые-1,6 кислоты (II). а. К 300 г 40%-ного раствора едкого натра при перемешивании приливалось по каплям 0,5 моля тетраэтилового эфира 1,6-дизамещенной 3-хлоргексен-3-тетракарбоновой-1,1,6,6 кислоты. Так как реакция протекает иногда бурно (с выбросом), прибавление эфира к теплему раствору щелочи необходимо производить по порциям, с некоторым промежутком времени. После прибавления всего эфира смесь нагревалась на водяной бане около 4 часов. Образовавшаяся масса растворялась в воде, раствор промывался эфиром и подкислялся соляной кислотой до кислой реакции. Образовавшийся маслянистый слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром, эфирные вы-

тяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над серно-кислым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилировался при 170—180° и 30—40 мм. Константы полученных соединений приведены в таблице 2.

б. К 600 г 20%-ного спиртового раствора едкого натра при перемешивании приливалось по каплям 0,5 моля тетраэтилового эфира 1,6-дизамещенной 3-хлоргексен-3-тетракарбоновой-1,1,6,6 кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывался и подкислялся разбавленной соляной кислотой (1:1). После вышеуказанной обработки получены кислоты (II), константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl в %	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃ *	85	215—217/3,5	C ₁₀ H ₁₈ O ₄ Cl	—	—	—	—	14,73	15,14
C ₂ H ₅ **	88	200—203/1	C ₁₂ H ₂₂ O ₄ Cl	1,4810	1,1528	64,78	65,12	13,20	13,52
C ₃ H ₇	82	216—219/1,5	C ₁₄ H ₂₆ O ₄ Cl	1,4823	1,1104	74,61	74,36	12,30	12,22
C ₄ H ₉	80	239—240/2	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Cl	1,4795	1,0822	83,54	83,60	10,79	11,15
изо-C ₅ H ₁₁	68	233—240/2	C ₁₈ H ₃₄ O ₄ Cl	1,4761	1,0537	92,76	92,82	10,54	10,24

* Т. пл. 61—62° (без перекристаллизации).

** Т. пл. 74—75° (из воды).

В ы в о д

Малоновым синтезом из натриевых производных однозамещенных малоновых эфиров и 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 получены тетраэтиловые эфиры 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-тетракарбоновых-1,1,6,6 кислот, гидролиз и декарбоксилирование которых привели к соответствующим 1,6-дизамещенным 3-хлоргексен-3-дикарбоновым-1,6 кислотам.

Ереванский государственный университет
Кафедра органической химии

Поступило 17 III 1964

Ս. Հ. Հախնազարյան, Գ. Մ. Շախնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան և
Մ. Յ. Դանգյան

1,6-ԵԴԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-ՔԼՈՐ-3-ԶԵՔՍԵՆ-1,6-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԿԱՆ
ՔՐՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ն

Նախորդ հաղորդումներում նկարագրել ենք տեղակալված Դ,Դ-դիմեթիլ-
ալիլ-, Դ-բրոմալիլ-, Դ-բրոմրկոտիլ-, Բ-բրոմալիլ- և ծ-մեթօքսիմեթիլ-Դ-բրոմ-

կրտիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և նրանց համապատասխան քա-
ցալաթթուների սինթեզը: Այդ թթուների բազայի վրա մշակել ենք օքսի-,
օրոտ- և կարթօքսի-Գլալտոնների սինթեզը:

Ներկա աշխատանքի նպատակն է հղել սինթեզել դիսլտոնների ստան-
ման համար կալնյութ համդիսացող 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-
-1,6-դիկարբոնական թթուները:

Տեղակալված մալոնաթթի դիէթիլէսթերներից և 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-
բուտեն-2-ից (2:1) ստացվել են 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-1,1,
6,6-տետրակարբոնական թթուների տետրաէթիլէսթերները, որոնց հիդրոլիզով
և զեկարթօքսիլացումով ստացվել են 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսեն-
-1,6-դիկարբոնական թթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ **34**, 1413 (1964).
2. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 259 (1960); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Э. Н. Амбарцумян, ДАН АрмССР **33**, 53 (1961); М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Г. А. Маркарян, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 491 (1961).
3. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутерян, ДАН АрмССР **2**, 9 (1945); Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, ДАН АрмССР **6**, 47 (1947); М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ **53**, 15 (1956).
4. М. Т. Дангян, Э. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 415 (1960).
5. М. Т. Дангян, А. А. Ахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 121 (1959); А. А. Ахназарян, С. А. Казарян, Г. М. Шахназарян, М. Т. Дангян, ЖОХ **34**, 3561 (1964).
6. М. Т. Дангян, С. В. Аракелян, Научные труды ЕГУ **44**, 35 (1954); **53**, 3 (1956); **60**, 17 (1957).
7. М. Т. Дангян, М. Т. Залинян, А. А. Дургарян, Научные труды ЕГУ **44**, 25 (1954); **53**, 15 (1956); **60**, 9 (1957).
8. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН АрмССР, ХН **12**, 353 (1959); **15**, 253 (1962); ЖОХ **31**, 1663 (1961).
9. А. А. Петров, ЖОХ **13**, 108 (1943).
10. R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L.-Heedon, J. Chem. Soc. **1952**, 3610.

А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян и М. Т. Дангян

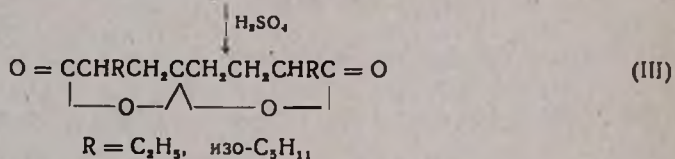
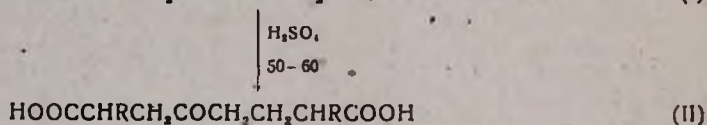
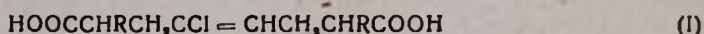
Синтез и превращения дилактонов

I. Получение дилактонов 1,6-дизамещенных 3-оксогександикарбоновых-1,6 кислот

Ранее [1] описан синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот. Указанные неопределенные кислоты были подвергнуты сернокислотному гидролизу с целью синтеза кетокислот, из которых в дальнейшем циклизацией можно было бы легко перейти к соответствующим дилактонам, имеющим спиростроение (сочетание γ -лактонного кольца с δ -лактонным циклом).

Однако, как показали опыты, дилактоны вышеуказанных кетодикарбоновых кислот образуются уже в условиях сернокислотного гидролиза наряду с маслообразным продуктом, природа которого пока не выяснена.

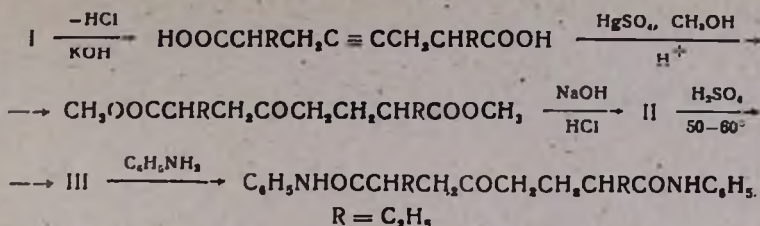
Реакция, вероятно, протекает по схеме:



Для доказательства строения дилактонов из (I, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) отщеплением спиртовой щелочью хлористого водорода была получена 1,6-диэтилгексин-3-дикарбоновая-1,6 кислота. Последняя гидратацией в среде метанола в присутствии слабо подкисленной сернокислой ртути была превращена в диметиловый эфир 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты, что свидетельствует об одновременной этерификации. Щелочным гидролизом эфир был превращен в 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновую-1,6 кислоту, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой до $50-60^\circ$ (условия сернокислотного гидролиза) превращалась в дилактон (III, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).

Основность дилактона определялась титрованием 0,1 н. щелочью при нагревании (на холоду не титруется).

Перечисленные превращения отображены на схеме:



Дилактон (III, R=C₂H₅) при кипячении с анилином превращается в дианилид соответствующей кетодикарбоновой кислоты.

Был снят ИК-спектр* поглощения полученного дилактона (III, R=C₂H₅). Полосы в области 1788 и 1744 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям карбонильных групп γ- и δ-лактонных колец.

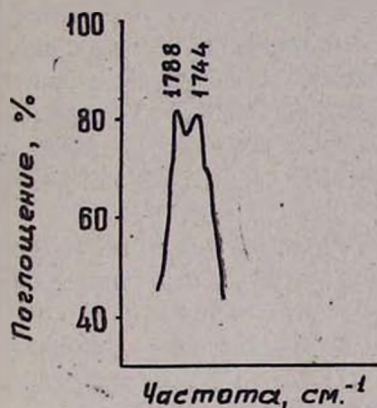


Рис.

Синтезированные дилактоны представляют собой белые блестящие кристаллы с четко выраженной температурой плавления и хорошо растворимы во многих органических растворителях.

Экспериментальная часть

Дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. Смесь 50 г (0,19 моля) 1,6-диэтил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты и 350 мл серной кислоты (d=1,74) нагревалась при 60° в течение 4 часов. На следующую

день при охлаждении реакционная смесь нейтрализовалась водным раствором поташа до выделения маслянистого слоя (нейтрализация до слабокислой реакции). Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному продукту, высушивались над безводным сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток был подвергнут фракционированию. Фракция, перегоняющаяся при 172—175°/2,5 мм, частично закристаллизовалась в холодильнике при отгонке. Дробной перегонкой из спирта выделено 13 г дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты с т. пл. 98—100° и 24 г масла, природа которого пока не выяснена. Дилактон хорошо растворим в большинстве органических растворителей и плохо растворим в воде.

Титрование с фенолфталейном в спиртовом растворе. 0,1847 г вещества потребовали при нагревании 15,7 мл 0,1 н. КОН. Найдена основность 1,92.

Найдено %: С 63,66; Н 8,28
C₁₈H₂₈O₄. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

* Снят в ИОХ АН АрмССР А. В. Мушегяном, которому авторы приносят свою благодарность.

Дилактон 1,6-диизоамил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. Аналогично из 10 г 1,6-диизоамил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты и 50 мл серной кислоты ($d=1,74$) получено 2 г дилактона 1,6-диизоамил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты, т. пл. $131-132^\circ$ (из спирта) и 4,5 г масла.

Титрование дилактона с фенолфталеином в спиртовом растворе. 0,1191 г вещества потребовали при нагревании 7,4 мл 0,1 н. КОН. Найдена основность 1,92.

Найдено %: С 69,82; Н 9,76

$C_{18}H_{30}O_4$. Вычислено %: С 69,67; Н 9,67.

1,6-Диэтилгексин-3-дикарбоновая-1,6 кислота. В колбу с обратным холодильником помещалось 35 мл спирта, 15 г (0,27 моля) едкого кали и 15 г (0,057 моля) 1,6-диэтил-3-хлоргексен-3-дикарбоновой-1,6 кислоты. Реакционная смесь кипятилась 10 часов. Осадок отфильтровывался и фильтрат подкислялся разбавленной (1:1) соляной кислотой до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из толуола; т. пл. $104-105^\circ$, выход 9,48 г (74%).

В некоторых опытах при подкислении соляной кислотой выделялось масло, которое после перегонки ($194-196^\circ/2$ мм) также закристаллизовывалось.

Титрование кислоты с фенолфталеином в спиртовом растворе. 0,0813 г вещества потребовали на холоду 7,1 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Найдена основность 1,97.

Найдено %: С 63,27; Н 8,09

$C_{18}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 63,71; Н 7,96.

Диметиловый эфир 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. В круглодонную колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещалось 5,2 г (0,023 моля) 1,6-диэтилгексин-3-дикарбоновой-1,6 кислоты, 1 г сернокислой ртути, 50 мл 90%-ного метилового спирта и одна капля концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь нагревалась 30 часов на водяной бане при $60-70^\circ$. Осадок сернокислой ртути отфильтровывался. После отгонки метанола остаток перегонялся при $135-140^\circ/1$ мм. Выход 3,37 г (60%); p_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 1,0374. M_{RD} найдено 70,03; вычислено 70,19.

Найдено %: С 61,89; Н 9,04

$C_{14}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 61,76; Н 8,82.

Динитрофенилгидразон плавился при $81-82^\circ$.

Найдено %: С 52,92; Н 6,10; N 12,70

$C_{18}H_{24}O_3N_4$. Вычислено %: С 53,09; Н 6,19; N 12,38.

1,6-Диэтил-3-оксогександикарбоновая-1,6 кислота. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещалось 3 г (0,11 моля) диметилового эфира 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты,

1,3 г (0,033 моля) едкого натра и 10 мл спирта. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 1,5 часа. Осадок отфильтровывался и подкислялся разбавленной соляной кислотой до кислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из спирта; т. пл. 98—100°, выход 1,8 г (68%).

Семикарбазон, т. пл. 245.—246°.

Как кетокислота, так и ее семикарбазон с известными образцами кетокислоты, полученной раскрытием дилактона, и ее семикарбазона не дали депрессии температуры плавления, однако проба смешения с дилактоном 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты (т. пл. 98—100°) дает депрессию.

Дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. Смесь 1,5 г 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты и 10 мл серной кислоты ($d=1,74$) нагревалась при 60—65° в течение 2 часов; далее при охлаждении нейтрализовалась водным раствором поташа до выделения маслянистого слоя. Масляный слой отделялся от водного, последний экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, присоединенные к основному слою, высушивались над сернистым магнием. После удаления эфира дилактон 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты перегонялся при 170—175°/2 мм. При стоянии закристаллизовывался. Т. пл. 98—100°. Проба смешения не дает депрессии температуры плавления с известным образцом дилактона, полученным сернокислотным гидролизом 1,6-диэтил-3-хлоргександикарбоновой-1,6 кислоты.

Гидролиз дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещался 1 г дилактона 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты (0,004 моля) и 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра (0,4 г, 0,01 моля). Реакционная смесь кипятилась 1 час. После подкисления выделились белые блестящие кристаллы; т. пл. 98—100°.

Семикарбазон, т. пл. 245.—246°.

Вещество в противоположность дилактону не растворимо в толуоле.

Проба смешения с дилактоном дала депрессию температуры плавления. Проба с 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислотой не дала депрессии. Не дает депрессии и проба смешения их семикарбазонов.

Титрование кислоты с фенолфталеином в спиртовом растворе на холоду. На 0,0394 г вещества затрачено 3,2 мл 0,1 н. раствора едкого кали. Найдена основность 1,95.

Дианилид 1,6-диэтил-3-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты. В колбу с обратным холодильником помещалось 0,5 г (0,0022 моля) дилактона 1,6-диэтил-2-оксогександикарбоновой-1,6 кислоты и 1 г (0,01 моля) анилина. Реакционная смесь нагревалась до температуры кипения анилина; эта температура поддерживалась в течение 2 часов.

Выпавший кристаллический осадок перекристаллизовывался с активированным углем из водного спирта; т. пл. 136—137°.

Найдено %: N 6,76
 $C_{24}H_{30}O_3N_2$. Вычислено %: N 7,10.

В ы в о д ы

Исследована реакция сернокислотного гидролиза 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот. Показано, что эти кислоты образуют спиродилактоны, получающиеся лактонизацией промежуточных кетодикарбоновых кислот.

Строение дилактонов подтверждено встречным синтезом, а также данными ИК-спектроскопии.

Ереванский государственный университет
 Кафедра органической химии

Поступило 17 III 1964

Ս. Հ. Հախնազարյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան և
 Մ. Յ. Դանգյան

ԴԻԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

1. 1,6-երկտեղակալված 3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական բթուների
 դիակտոնների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ 1,6-երկտեղակալված 3-քլոր-3-հեքսին-1,6-դիկարբոնական թթուները ծծմբական թթվի հետ տաքացնելիս (50—60°) ստացվում են 1,6-երկտեղակալված 3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթուների դիակտոններ, որտեղ γ - և δ -լակտոնային օղակները համակցված են սպիրո-կառուցվածքով:

Դիակտոնների կառուցվածքը հաստատելու համար (I, R = C_2H_5) ենթարկվել է դեհիդրոքլորման, ապա ստացված 1,6-դիէթիլ-3-հեքսին-1,6-դիկարբոնական թթուն մեթանոլի միջավայրում թույլ թթվեցրած սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացվելով փոխարկվել է 1,6-դիէթիլ-3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթվի դիմեթիլէսթերի: Վերջինիս հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է 1,6-դիէթիլ-3-հեքսանոն-1,6-դիկարբոնական թթու, որի առաքցումը ծծմբական թթվի հետ (50—60°) տալիս է սպիրո-լակտոն: Դիակտոնները անիրիների հետ տաքացնելիս փոխարկվում են դիանիրիդներ:

Դիակտոնների կառուցվածքը հաստատված է նաև ի-վլանման սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

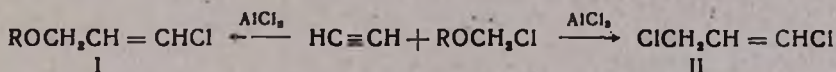
1. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 656 (1964).

С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

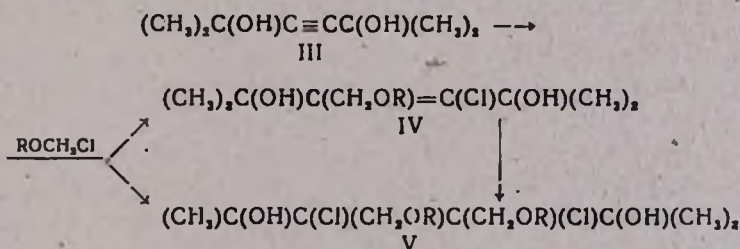
Химия ацетилена

1. Присоединение α -хлорметиловых эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения полученных продуктов

Порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к винил-ацетиленовым [1] и дивинилацетиленовым [2] системам, а также к олефинам и диолефинам [3] изучены достаточно широко. Показано также, что α -хлорметиловые эфиры в присутствии безводного хлористого алюминия присоединяются к ацетилену с образованием продуктов (I) и (II) [4]:



Однако реакция присоединения α -хлорметиловых эфиров к ацетиленовым производным не изучена. Результаты изучения реакции присоединения указанных эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения синтезированных продуктов освещаются в данной работе. Показано, что α -хлорметиловые эфиры в сухом эфире присоединяются в присутствии как безводного хлористого алюминия, так и хлористого цинка к тетраметилбутиндиолу-1,4 (III) с образованием в основном алкоксигликоля (IV) и небольшого количества диалкоксигликоля (V). Последний образуется, по-видимому, присоединением второй молекулы α -хлорметилового эфира к гликолю (IV):



Строение алкоксигликолей (IV) доказано озонированием. При озонировании (IV, R=CH₃) из нейтральной фракции выделены метоксиметил- α -оксиизопропилкетон и его димер. Такая димеризация на примере диметилацетилкарбинола известна [5]. Из кислой фракции выделена α -оксиизомасляная кислота, частичной дегидратацией которой образовалась также метакриловая кислота. В ИК-спектрах гликоля (IV) обнаружены интенсивные полосы поглощения третичных оксигрупп (3397 и 3326 см⁻¹) и двойной связи (1624 см⁻¹):

Экспериментальная часть

2,5-Диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диол (IV, $R=CH_3$). А. К смеси 43 г тетраметилбутиндиола-1,4, 150 мл сухого эфира и 5 г безводного хлористого алюминия при комнатной температуре добавлено по каплям 25 г α -хлорметилового эфира. Реакция велась в течение 10 дней при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Продукт реакции несколько раз промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 47 г смеси продуктов (IV) и (V), т. кип. $60-135^\circ/4$ мм. Остаток—9,8 г смолы. Продукты реакции перегнаны вторично.

I фракция — 38 г (81,7%) 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=CH_3$), т. кип. $65-66^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,0215. MR_D найдено 58,47; вычислено 57,48.

Найдено %: Cl 15,52; 15,67

$C_{10}H_{18}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 15,95.

II фракция — 8,5 г (18,3%) 2,5-диметил-3,4-дихлор-3,4-диметоксиметил-2,5-гексадиола (V, $R=CH_3$), т. кип. $136-138^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1214. MR_D найдено 75,11; вычислено 73,69.

Найдено %: Cl 23,15

$C_{12}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,43.

Б. Из 71 г тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 мл сухого эфира и 41 г α -хлорметилового эфира в присутствии 3 г свежеплавленного хлористого цинка в течение 10 часов получено 80,1 г смеси двух продуктов (IV, V):

I фракция (IV) 65 г (81,8%).

II фракция (V) 15,1 г (18,9%).

Озокирование 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV). 12 г алкоксидиола (IV, $R=CH_3$), растворенного в 60 мл хлороформа, озонировалось с помощью озонированного кислорода в течение 20 часов (скорость пропускания озона 5 л/час). К раствору озонида прибавлено 50 мл воды, смесь перемешивалась при температуре кипения хлороформа в течение 2 часов. После удаления хлороформа водный раствор нейтрализован поташом, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. После отгонки эфира получено:

а. 2,5 г метоксиметил- α -оксиизопропилкетона, т. кип. $60-62^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4610.

Найдено %: C 54,92; H 9,10

$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 54,54; H 9,09.

Динитрофенилгидразон, т. пл. 108° (из спирта).

б. 1,3 г кристаллического продукта, вероятно, димера алкоксикетона, т. пл. $91-92^\circ$.

Найдено %: С 54,79; Н 9,13
 $C_{12}H_{24}O_6$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09.

Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха, соли подкислены соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром. После удаления растворителя получены метакриловая кислота, т. кип. $68-71^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4331 и α -оксиномасляная кислота, т. пл. 78° . Эти константы совпадают с приведенными в литературе [8].

2,5-Диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диол (IV, $R=C_2H_5$). Из 71 г тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 мл сухого эфира и 48 г α -хлорметилэтилового эфира в присутствии 3 г хлористого алюминия вышеописанным способом получено 62 г (52,5%) 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола. Т. кип. $84-86^\circ/11$ мм; n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 0,9998. MR_D найдено 64,11; вычислено 62,09.

Найдено %: Cl 14,87; 14,92
 $C_{11}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 15,01.

Остаток 11,5 г смолы.

Циклизация 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=CH_3$). Смесь 20 г 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV) и 100 г 60%-ной серной кислоты интенсивно перемешивалась при комнатной температуре в течение трех дней. При этом наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. После окончания выделения хлористого водорода смесь разбавлена водой (200 мл), продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 11 г (65,8%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она (VI, $R=CH_3$), т. кип. $40-41^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9535. MR_D найдено 50,72; вычислено 49,48.

Динитрофенилгидразон, т. пл. $137-138^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 15,47; 16,01
 $C_{16}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: N 15,50.

Циклизация 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=C_2H_5$). Из 7 г 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола в 50 г 60%-ной серной кислоты описанным способом получено 4 г (62%) 2,2,5,5-тетраметил-4-этоксиметилфуран-3-она (VI, $R=C_2H_5$), т. кип. $56-58^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,9420. MR_D найдено 54,98; вычислено 54,10.

Найдено %: С 66,21; Н 9,91
 $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 66,00; Н 10,00.

Динитрофенилгидразон, т. пл. $140-141^\circ$ (из спирта).

Аминолиз 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она (VI, $R=CH_3$). Смесь 5 г фуранона и 60 мл 20%-ного водного ра-

створа диметиламина нагревалась в закрытой ампуле на водяной бане при 50° в течение 12 часов. После удаления непрореагировавшего диметиламина (с помощью водоструйного насоса) смесь подкислена соляной кислотой. Непрореагировавшее исходное вещество экстрагировано эфиром, водный слой хлоргидрата амина нейтрализован поташом. Амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3 г (58,1%) 2,2,5,5-тетраметил-4-диметиламинометилфуран-3-она (VII), т. кип. 62—65°/6 мм; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,9567. M_{RD} найдено 57,40; вычислено 56,39.

Пикрат, т. пл. 161° (из спирта).

Найдено %: N 13,42; 13,51

$C_{17}H_{23}O_5N_4$. Вычислено %: N 13,31.

Динитрофенилгидразон, т. пл. 142—143° (из спирта).

Найдено %: N 18,40

$C_{17}H_{15}O_5N_5$. Вычислено %: N 18,46.

Аминометилирование 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-она (VIII). Смесь 12 г 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-она, 10 г солянокислого диметиламина и 10 мл 40%-ного формалина при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 12 часов. После охлаждения смесь подкислена соляной кислотой, нейтральные вещества экстрагированы эфиром. Водный слой нейтрализован поташом. Ожидаемый амин—2,2,5,5-тетраметил-4-диметиламинометилфуран-3-он (VII) — экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После соответствующей обработки получено 8,6 г (50,9%) аминифуранона (VII). Т. кип. 58—60°/4 мм; n_D^{20} 1,4612.

Пикрат, т. пл. 159—160° (из спирта).

Найдено %: N 13,60

$C_{17}H_{24}O_5N_4$. Вычислено %: N 13,31.

Температура плавления смешанной пробы пикрата с предыдущим пикратом не дала депрессии.

Бромирование 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, R=CH₃). К смеси 7 г 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола и 30 мл тетрахлорметана при интенсивном перемешивании и комнатной температуре добавлено по каплям 5 г брома. После удаления растворителя получено 4,9 г (40,6%) 2,5-диметил-3,4-дибром-3-хлор-4-метоксиметилгексан-2,5-диола (IX), который быстро темнеет. Т. кип. 106—108°/2 мм; n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 1,4849. M_{RD} найдено 78,56; вычислено 73,47.

Найдено %: Br 45,90; Cl 9,53

$C_{12}H_{16}O_2ClBr_2$. Вычислено %: Br 46,01; Cl 9,28.

Остаток 3,5 г смолы.

В ы в о д ы

1. α -Хлорметиловые эфиры присоединяются к тетраметилбутиндиолу-1,4 в присутствии хлористого алюминия или хлористого цинка.

2. 2,5-Диметил-3-хлор-4-алкоксиметил-3-гексен-2,5-диолы подвергаются серноводородному гидролизу с образованием 2,5-диметил-4-алкоксиметил-2,5-диоксигексан-3-онов, которые в условиях опыта циклизуются с образованием 2,2,5,5-тетраметил-4-алкоксиметилфуран-3-онов.

3. Алкоксильная группа 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она подвергается аминолизу при нагревании с водным раствором диметиламина в течение 12 часов при 50° .

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 II 1964

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թադևոսյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

1. α -Քլորմեթիլեթերների միացումը ածխածնիդիդրոլ-1,4-ին և ստացված նյութերի մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին տարիների ընթացքում մեր լաբորատորիայում սխտեմատիկ ուսումնասիրության է ենթարկվել α -քլորմեթիլեթերների միացման ռեակցիան վինիլ- և դիվինիլացետիլենային սխտեմատիկին:

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ α -քլորմեթիլեթերներն ակումի-նիումի անջուր քլորիդի, ցինկի քլորիդի կամ անագի քլորիդի ներկայությամբ չոր եթերային լուծույթում միանում են տետրամեթիլբուտինդիոլ-1,4-ին (III), հիմնականում առաջացնելով ակոքսիդիկոլ (IV): Վերջինիս փորձի պայմաններում քլորմեթիլեթերի ևս մեկ մոլեկուլ միանալով գոյանում է նաև փոքր քանակությամբ դիակոքսիդիկոլ (V):

Սինթեզված ակոքսիդիկոլի (IV) կառուցվածքը հաստատված է օդոն-մամբ: Չեզոք ֆրակցիայից ստանձնացված են մեթոքսիմեթիլ- α -օքսիդոպրոպիլիկետոնը և նրա դիմերը, իսկ թթվային ֆրակցիայից ստացված է α -օքսիդոկարապթաթթու և նրա դեհիդրատացիայով գոյացող մեթակրիլաթթուն: Ինֆրակարմիր սպեկտրների տվյալները հաստատում են մեր սինթեզած նյութի կառուցվածքը:

Ակոքսիդիկոլները (IV) 60%-անոց ծծմբական թթվում ենթարկվում են ծծմբաթթվական հիդրոլիզի, գոյացնելով դիօքսիկետոն, որը փորձի պայմաններում ենթարկվում է ցիկլիզացիայի, տալով վերջնական պրոպիլտ-ակոքսիմեթիլֆուրանիդոններ (VI): Վերջիններս, ուրիշ β -ակոքսիկետոնների նման, 20%-անոց դիմեթիլամինի ջրային լուծույթում 12 ժամ 50° տաքացվելիս ենթարկվում են ամինոլիզի, տալով 2,2,5,5-տետրամեթիլ-4-դիմեթիլամինամեթիլֆուրան-3-ոն (VII): Վերջինս ստացվում է նաև 2,2,5,5-տետրամեթիլֆուրան-3-ոնի (VIII) ամինամեթիլմամբ:

Սենյակի ջերմաստիճանում ալկոքսիդիկոլը (IV) տետրաքլորմեթանի լուծույթում կլանում է բրոմի մեկ մոլեկուլ, գոյացնելով համապատասխան դիբրոմիդը (IX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

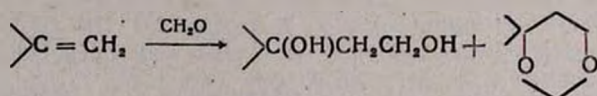
1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962); 16, 499 (1963); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961); С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, там же 18, 137 (1963).
3. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427 (1946); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1956); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); Б. А. Восси, А. А. Петров, ЖОХ 28, 1426 (1958).
4. L. Bindacz, A. Balog, Ber. 93, 1716 (1960).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 195.
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутарян, ДАН АрмССР 2, 9 (1945).
7. Материалы научной конференции институтов химии АН Армянской, Азербайджанской и Грузинской ССР. АН АзССР, Баку, 1959, 154.
8. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 607; R. Meyer, Lieb. Ann. 219, 241 (1883).

С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян и Р. В. Токмаджян

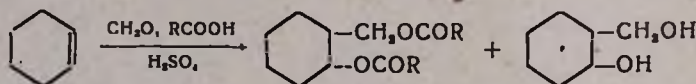
Химия винилацетилена

LIV. Взаимодействие формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами в присутствии катионитов

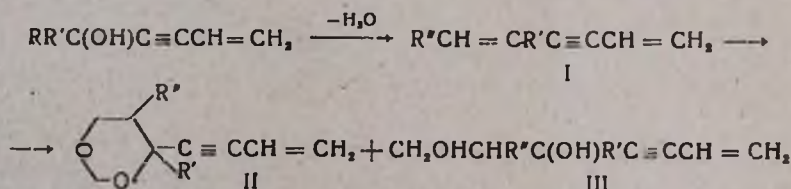
Известно, что альдегиды способны присоединяться к двойной связи олефинов в присутствии сильных минеральных кислот. Принс впервые показал, что формальдегид в присутствии серной кислоты присоединяется к олефинам с образованием 1,3-гликолей и *м*-диоксановых соединений [1]:



В качестве растворителя для этой реакции часто применяются органические кислоты; при этом продуктами реакции являются сложные эфиры 1,3-гликолей [2]:



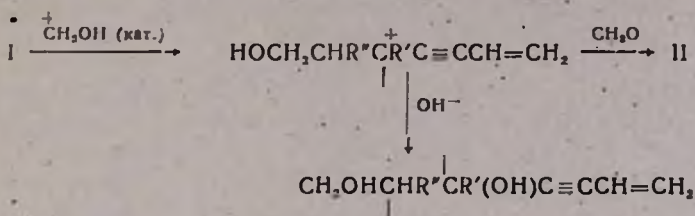
В безводной среде в присутствии трехфтористого бора, хлористого цинка, хлорного олова и четыреххлористого кремния реакция приводит к образованию соответствующих циклических формалей [3]. Нами установлено, что реакция формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами с применением в качестве катализаторов катионитов в H^+ -форме приводит к получению в основном *м*-диоксанов (II) и незначительного количества 1,3-гликолей (III) винилацетиленового ряда:



При этом реакция идет не за счет винильной группы винилацетиленового ряда. Взятый спирт в условиях реакции подвергается дегидратации с образованием дивинилацетиленового углеводорода (I), который в условиях реакции реагирует с формальдегидом с образованием соответствующих *м*-диоксанов (II) и 1,3-гликолей (III). Аналогичные результаты получены при проведении реакции Принса с дивинилацетиленом.

нилацетиленовыми углеводородами [4]. При проведении реакции с сухим параформом выход продуктов реакции увеличивается, проведение же реакции в бензоле ухудшает выход; при этом в основном получается диенин.

Вероятно, реакция протекает по электрофильному механизму, так как присоединение поляризованного катализатором формальдегида идет исключительно по той двойной связи диенина, которая богаче электронами, что представляется нам таким образом:



Конденсация с формальдегидом в тех же условиях была проведена также с соответствующими диенинами. При этом *м*-диоксаны получают с выходами 50—55%.

Экспериментальная часть

1. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 30 г диметилвинилэтинилкарбинола, 20 г сухого катионита КУ-2 H^+ и 100 мл 40%-ного формалина. Смесь перемешивалась в течение 5 часов при 80—85°, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась. Получено: 19 г (45,8%) 4-метил-4-винилэтинил-*м*-диоксана (II, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$) с т. кип. 76—77°/10 мм; n_D^{20} 1,4835 и 6 г (15,5%) 3-метил-6-гексен-4-ин-1,3-диола (III, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$) с т. кип. 95—100°/10 мм; n_D^{20} 1,5010 [4].

2. Из 42 г винилизопропенилацетилена [5], 20 г катионита КУ-1 H^+ и 150 мл 40%-ного формалина аналогично описанному получено 32 г (46,1%) *м*-диоксана (II, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$) и 9 г (14%) 1,3-гликоля (III, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$) с т. кип. 98—105°/10 мм; n_D^{20} 1,5000.

3. При проведении конденсации в растворе бензола при температуре кипения смеси из 30 г диметилвинилэтинилкарбинола, 20 г сухого катионита КУ-1 H^+ , 100 мл 40%-ного формалина и 50 мл бензола в течение 6 часов получено 11 г (44,2%) диенина (I, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$), 8 г (19,2%) *м*-диоксана (II, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$) и 3 г (8%) 1,3-гликоля (III, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$).

Из 30 г диэтилвинилэтинилкарбинола, 20 г катионита КУ-2 H^+ и 20 г сухого параформа аналогично описанному получено 18 г (46,9%) 5-метил-4-этил-4-винилэтинил-*м*-диоксана с т. кип. 74—76°/2 мм; n_D^{20} 1,4880.

Найдено %: С 73,24; Н 8,72

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С 73,33; Н 8,88.

Остальные опыты проведены аналогично. Константы и выходы полученных соединений, приведенные в таблице, хорошо совпали с литературными данными [4].

Таблица

R	R'	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	Выход в %
CH ₃	H	76—77/10	1,4835	45,8
CH ₃	CH ₃	73—75/6	1,4860	48
C ₂ H ₅	CH ₃	74—76/2	1,4880	46,9
—(CH ₂) ₅		91—93/2	1,5160	30,5

В ы в о д ы

Осуществлена конденсация третичных винилэтинилкарбинолов с формальдегидом в присутствии в качестве кислотного компонента разных катионитов. Получены винилэтинил-*м*-диоксаны (II) и соответствующие 1,3-гликоли (III).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 IV 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրենյան, Լ. Օ. Ավետյան և
Ռ. Վ. Թոքմաճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIV. Ֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների հետ կատիոնիտների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքի նպատակն է հղել ֆորմալդեհիդը երրորդային ացետիլենային սպիրտների հետ տարբեր կատիոնիտների ներկայությամբ կոնդենսելով իրականացնել Պրինսի ռեակցիան:

Ցույց է տրված, որ թե՛ ֆորմալինի, և թե՛ չոր պարաֆորմի օգտագործման դեպքում H^+ -ձևի բերված կատիոնիտների ներկայությամբ 80—90°-ում 5—6 ժամվա ընթացքում տեղի է ունենում կոնդենսում: Կոնդենսման հիմնական պրոդուկտներն են 55—60% ելքերով ստացվող վինիլացետիլենային շարքի մ-դիօքսանները (II): Մի քանի դեպքում 10—15% ելքով ստացվել են նաև համապատասխան 1,3-գլիկոլներ (III):

Պարզվել է, որ ելքերը խիստ նվազում են, երբ ռեակցիան կատարվում է բենզոլի միջավայրում. ավելի բարձր հիմնականում ստացվում են դիմերներ:

Չորմալդեհիդի հետ կոնդենսման ռեակցիան կատարվել է նաև համապատասխան դիմերների հետ, նույն պայմաններում, ընդ որում 50—55% ելքերով ստացվել են մ-դիօքսոններ:

Ստացված պրոդուկտների ֆիզիկական հատատույնները լավ համընկնում են պրականության մեջ բերված տվյալների հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Prins, Chem. Week. 14, 627 (1917); E. Arundale, L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 505 (1952); Патент США 2 449 001 [С. А. 43, 673 (1949)]; P. Шрайнер, П. Рюби, Орг. препараты 5. ИЛ, Москва, 1954, 76.
2. S. Olsen, Z. Naturforsch. 1, 448, 671 (1946).
3. E. Arundale, L. Mikeska, Chem. Rev. 51, 532 (1952).
4. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ 33, 3797 (1963).
5. С. А. Вартамян, С. К. Пурчян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 513 (1964).

С. Г. Мацюян и Альберт А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXIV. Изучение полимеризации ароматических винилэтинилкарбинолов

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов и их эфиров образуются высокомолекулярные линейные растворимые полимеры, содержащие циклические звенья в основной цепи [1—4].

Представлялось интересным изучить поведение ароматических винилэтинилкарбинолов в условиях радикальной полимеризации. С этой целью нами исследована полимеризация ряда вторичных и третичных ароматических винилэтинилкарбинолов. Синтез мономеров осуществляли по ранее описанной методике—взаимодействием винилэтинилмагнийбромидом с ароматическими альдегидами и кетонами [5, 6].

Изучение полимеризации проводили в блоке и в растворе при нагревании в присутствии иницирующих систем радикального типа: перекиси бензоила (ПБ), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), воздуха и чистого кислорода. В ходе исследования выяснилось, что природа и концентрация радикального инициатора незначительно влияет на скорость и глубину полимеризации вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов. Так, если при 100° фенилвинилэтинилкарбинол в атмосфере кислорода образует 27,5% полимера, то в присутствии 1—2 мол. % ПБ выход составляет лишь 30,6—32,6% (табл. 1). Однако установлено, что на глубине превращения резко сказывается температура процесса полимеризации; например, при термической полимеризации того же мономера под влиянием кислорода воздуха степень конверсии от 3% при 60° повышается до 83% при 160° (рис. 1).

С целью выяснения влияния природы и положения заместителей в ароматическом ядре на реакционную способность мономеров и на свойства образующихся полимеров изучена полимеризация ряда ядернозамещенных вторичных карбинолов (см. табл. 2). Как видно из таблицы 2, введение метильных групп (от 1 до 3) или атома хлора в бензольное кольцо фенилвинилэтинилкарбинола, независимо от положения и взаимного расположения заместителей, во всех случаях несколько снижает глубину превращения мономеров. При исследовании полимеризации третичных ароматических винилэтинилкарбинолов оказалось, что глубина и скорость их полимеризации значительно больше, чем вторичных карбинолов. На рисунке 2 приведены кинетические кривые полимеризации третичных карбинолов—метилфенилвинилэти-

нилкарбинола и дифенилвинилэтинилкарбинола в растворе метанола. Из полученных данных следует, что мономер с двумя бензольными кольцами полимеризуется гораздо быстрее мономера, стерически менее обремененного.

Таблица 1

Полимеризация фенилвинилэтинилкарбинола, продолжительность реакции 20 часов

Инициирование в присутствии	Выход полимера в % при температуре в °С	
	80	100
воздуха	6,0	17,5
кислорода	—	27,5
0,5 мол. % ПБ	12,6*	24,8
0,5 мол. % ДАК	15,8	—
1 мол. % ПБ	14,7	30,6
2 мол. % ПБ	23,4	32,5

* При внесении дополнительно 0,5 мол. % ПБ и увеличении продолжительности опыта еще на 10 часов выход полимера достигает 31%.

Необходимо отметить, что своеобразное поведение вторичных и третичных ароматических винилэтинилкарбинолов в реакциях полиме-

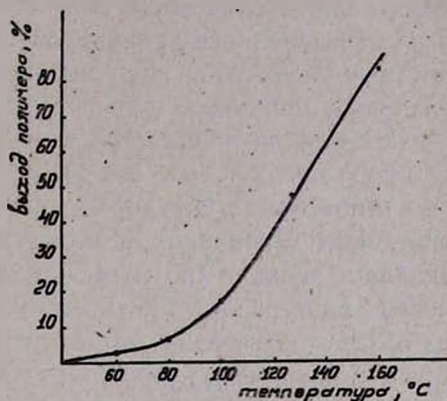


Рис. 1. Зависимость глубины превращения фенилвинилэтинилкарбинола от температуры термополимеризации (в атмосфере воздуха).

Таблица 2

Полимеризация вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов $\text{ArCHONC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ при 100° (в атмосфере воздуха)

Ar	Выход полимера в %, через часы							Т. размягчения полимера в °С	[η]*	Общая ненасыщенность полимера** в % (сред.)	Валентные колебания (в полимерах) в см^{-1}	
	4	12	20	28	36	52	72				($\text{C}=\text{C}$),	($\text{C}\equiv\text{C}$),
C_6H_5	3,5	10,4	16,8	20,1	21,1	24,8	24,9	110—122	0,035	51,5	1642	2189
2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	—	—	—	8,13	9,63	11,0	14,3	113—130	0,035	49,8	—	—
3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	3,0	6,3	7,75	9,0	9,95	11,8	14,5	115—135	—	—	—	—
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	3,9	7,8	10,0	11,8	12,2	15,1	15,8	114—135	0,037	50,7	1646	2189
2,4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	3,7	10,3	13,6	17,7	18,4	21,2	—	125—142	0,09	—	1640	2192
2,5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	3,6	8,1	11,7	13,9	14,5	15,0	—	128—147	0,093	51,0	—	—
2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	—	—	—	8,75	10,5	14,0	—	130—150	0,08	51,6	1650	2210
2- ClC_6H_4	—	—	—	9,32	10,0	15,5	—	120—135	0,035	50,7	—	—
4- ClC_6H_4	—	—	—	7,5	9,0	13,6	—	114—130	0,036	—	1643	2187

* Характеристическая вязкость полимера в диметилформамиде при 20°.

** При расчете на единицу мономера (100%).

ризации не является неожиданным; такое поведение наблюдается и в ряду алифатических винилэтинилкарбинолов. Малая реакционная способность вторичных карбинолов может быть объяснена реакцией самонгибирования, вызванного обрывом и передачей цепи атомом водорода у гидроксилсодержащего углерода этих мономеров [2]; подтверждением этого является, с одной стороны, низкий молекулярный вес образующихся полимеров, с другой—увеличение глубины превращения мономеров при внесении свежей порции инициатора в реакционную среду (табл. 1 и 2).

Аномальное поведение в ряду третичных карбинолов—повышение скорости реакции по мере увеличения пространственного эффекта нами было объяснено ослаблением межмолекулярных водородных связей (гидроксильных групп), что в свою очередь способствует диффузии мономерных молекул к растущим радикалам [2, 3].

Все образцы полученных полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов являются порошкообразными веществами со сравнительно низким молекулярным весом; растворимы в бензоле, хлороформе и других растворителях.

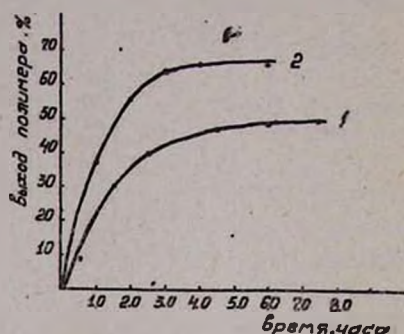


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в растворе метанола в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 80°, концентрация мономеров 50%; 1—метилфенилвинилэтинилкарбинол, 2—дифенилвинилэтинилкарбинол.

Полимеризация метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинолов

Таблица 3

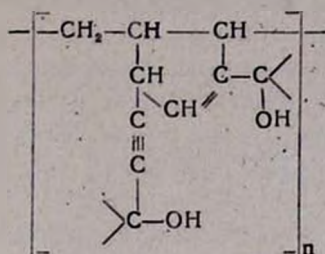
Мономер	Условия полимеризации	Время реакции в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С	$[\eta]^*$	Общая насыщенность полимера в %
метилфенилвинилэтинилкарбинол	в блоке, при 100° в присутствии воздуха	12	49,3	—	—	—
	в растворе метанола (50%), 2 мол. % ПБ, 80°	4	46,5	108—120	0,1	—
дифенилвинилэтинилкарбинол	в блоке, при 80° в присутствии воздуха	50	23,3	—	—	50,7
	в блоке, 0,5 мол. % ДАК при 80°	4	70,0	125—140	0,11	—
	в растворе метанола (50%), 2 мол. % ПБ при 80°	8	56,6	115—135	0,07	—

* См. табл. 2.

Молекулярные веса полимеров вторичных карбинолов значительно ниже таковых третичных (табл. 3). Температура размягчения их мало

зависит от природы и положения заместителей в бензольном кольце и обычно лежит в пределах $110-140^\circ$ (табл. 2 и 3).

На основании полученных данных надо полагать, что ранее предложенный нами радикально-цепной механизм полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов можно распространить и на ароматический ряд карбинолов. Согласно этому механизму, элементарные звенья полимеров винилэтинилкарбинолов имеют структуру [1—3]:



Такое строение полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов подтверждается определением их остаточной ненасыщенности ($\sim 50\%$) и данными ИК-спектров в области валентных колебаний тройной связи и однозамещенной двойной связи циклопентенового кольца (табл. 2). Интересно отметить, что при озонировании полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов в отличие от алифатических [1—3] реакция избирательно направляется к двойной связи полимерного звена без заметного затрагивания тройной связи. Так, например, умеренный озонлиз полифенилвинилэтинилкарбинола приводит к образованию ожидаемого полимера с звеном ацетиленовой кетогликолевой кислоты. Следует указать, что в литературе отмечалось избирательное присоединение озона к двойной связи ароматической винилацетиленовой системы [7].

Таким образом, полученные данные дают основание предполагать, что полимерное звено ароматических винилэтинилкарбинолов образуется из двух молекул мономера и содержит по одной двойной и тройной связи.

Экспериментальная часть

Синтез вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов осуществляли как описано ранее [5]. Метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинол готовили по прописям Назарова и сотрудников [6].

Полимеризацию в блоке и растворе проводили в стеклянных ампулах [1—4]. В случае полимеризации в присутствии ПБ и ДАК ампулы дегазировали и запаивали в атмосфере чистого азота. При термополимеризации запаивание ампулы производили в атмосфере воздуха или чистого кислорода. Глубину полимеризации устанавливали по весу полимера, переосажденного из бензольных растворов в петролейном эфире. Определение температуры размягчения, характеристической вязкости и остаточной ненасыщенности полимеров про-

водили как описано ранее [1—4]. ИК-спектры полимеров сняты Мушегяном А. В. на приборе ИКС—14.

Озонирование полимера фенилвинилэтинилкарбинола. Через раствор 2 г полимера в 50 мл хлороформа при охлаждении (-1°) пропускали озонированный кислород (около 4% озона) в течение 6 часов. После перемешивания раствора озонида с 50 мл 20%-ной перекиси водорода при $20-60^{\circ}$ в течение 3 часов хлороформ отогнан, остаток нейтрализован разбавленным раствором едкого натра. Свободную поликислоту выделяли внесением профильтрованного раствора солей в 5%-ную соляную кислоту. Продукт озонолиза, после повторного переосаждения и сушки, имел температуру размягчения около 250° .

Найдено кислотное число 126

$(C_{21}H_{19}O_5)_n$. Вычислено

114.

По кислотному числу полученный полимер соответствует ожидаемой одноосновной поликетогликолевой кислоте с ацетиленовой связью. Поликислота при нагревании до $240-250^{\circ}$ дает соответствующий полилактон, в котором, по данным ИК-спектроскопии, имеются четкие полосы поглощения ацетиленовой связи (2185 см^{-1}) и карбонильной группы семичленного лактонного кольца (1727 см^{-1}) [1].

В ы в о д ы

1. Исследована радикальная полимеризация ряда вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов: фенил-, 2-метилфенил-, 3-метилфенил-, 4-метилфенил-, 2,4-диметилфенил-, 2,5-диметилфенил-, 2,4,6-триметилфенил-, 2-хлорфенил- и 4-хлорфенилвинилэтинилкарбинолов, а также третичных карбинолов: метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинолов. Установлено, что во всех случаях образуются порошкообразные линейные растворимые полимеры.

2. Найдено, что по способности к полимеризации ароматические винилэтинилкарбинолы уступают их алифатическим аналогам, подчиняясь при этом тем же закономерностям механизма полимеризации.

3. Химическое и спектроскопическое исследование полученных полимеров дает основание предполагать, что радикальная полимеризация ароматических винилэтинилкарбинолов протекает по циклическому механизму, предложенному нами ранее для алифатических винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 XI 1963.

Ս. Գ. Մացոյան և Ս. Բ. Ա. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIV. Արոմատիկ վինիլէթինիկարբինոլների պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի քանի երկրորդային արոմատիկ վինիլէթինիկարբինոլների՝ ֆենիլ-, 2-մեթիլֆենիլ-, 3-մեթիլֆենիլ-, 4-մեթիլֆենիլ-, 2,4-դիմեթիլֆենիլ-, 2,5-դիմեթիլֆենիլ-, 2,4,6-տրիմեթիլֆենիլ-, 2-քլորֆենիլ-, և 4-քլորֆենիլվինիլէթինիկարբինոլների, ինչպես նաև երրորդային կարբինոլների՝ մեթիլֆենիլ- և դիֆենիլվինիլէթինիկարբինոլների պոլիմերացումը մասսայում և լուծույթում ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ:

Դիտված է, որ բոլոր դեպքերում գոյանում են փոշնման լուծելի գծալին պոլիմերներ: Արոմատիկ վինիլէթինիկարբինոլների ռեակցիոն ընդունակությունը համեմատած ալիֆատիկ կարբինոլների հետ ավելի նվազ է, բայց նրանց պոլիմերացման օրինաչափությունները նման են:

Ստացված պոլիմերների քիմիական և սպեկտրալ ուսումնասիրության հիման վրա կարելի է ենթադրել, որ նրանց պոլիմերային օղակը, ինչպես ալիֆատիկ վինիլէթինիկարբինոլների մոտ, գոյանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլացմամբ և պարունակում է կրկնակի և եռակի կապեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

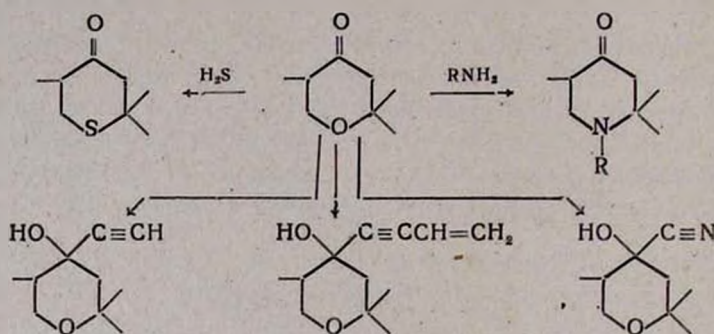
1. С. Г. Мацюан, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
2. С. Г. Мацюан, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 319 (1964).
3. С. Г. Мацюан, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 329 (1964).
4. С. Г. Мацюан, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 571 (1963).
5. С. Г. Мацюан, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 159 (1963).
6. И. Н. Назаров, Избранные труды. АН СССР, Москва, 1960.
7. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.

С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

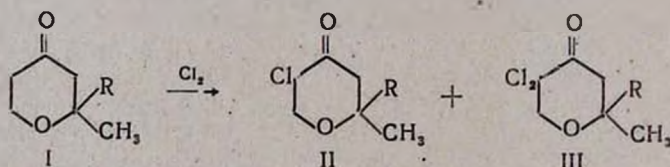
Химия винилацетилена

IV. Синтез и превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов

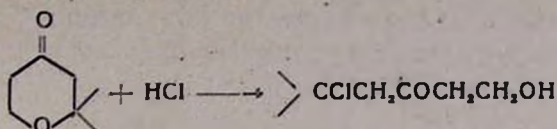
Тетрагидропиран-4-оны легко конденсируются с ацетиленом [1] и винилацетиленом [2], образуя соответствующие ацетиленовые спирты. Под влиянием сероводорода и аминов при 90° эти пираноны превращаются в тетрагидротииопираноны и 4-пиперидоны соответственно [3]. Конденсацией с синильной кислотой получены 4-циантетрагидропиран-4-олы [4]:



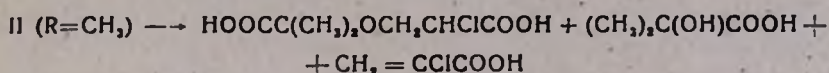
С целью изыскания новых синтетических возможностей на базе тетрагидропиран-4-онов мы осуществили синтез и превращения α -хлортетрагидропиран-4-онов. Показано, что 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (I, $R=CH_3$) легко хлорируется с образованием 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$) и 2,2-диметил-5,5-дихлортетрагидропиран-4-она (III, $R=CH_3$). Хлорирование 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она (I, $R=C_2H_5$) в этих условиях приводит к получению только 2-метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=C_2H_5$) (соответствующий дихлорид при этом почти не получается):



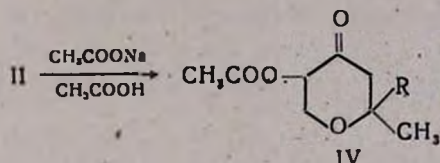
Хлорирование проводится в присутствии порошкообразного мрамора и воды с целью нейтрализации образовавшегося хлористого водорода, так как под влиянием последнего происходит расщепление пиранового кольца [5]:



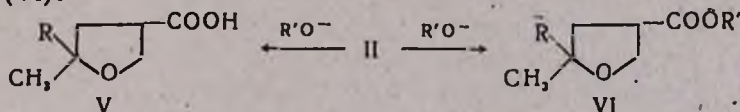
Строение монохлоридов доказано на примере 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, R=CH₃) окислением последнего марганцево-кислым калием. При этом выделены и идентифицированы α-оксизомасляная и α-хлоракриловая кислоты:



Показано, что при нагревании хлорпиранонов (II) с расплавленным ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты образуются 2,2-диалкил-5-ацетокситетрагидропиран-4-оны (IV):

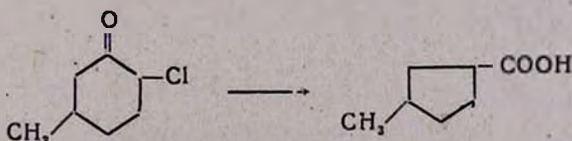


Установлено, что хлорпираноны (II) в водной щелочи подвергаются перегруппировке Фаворского [6] с образованием 2,2-диалкилтетрагидрофуран-4-карбоновых кислот (V). Аналогичные результаты получаются при проведении этой реакции в спиртовом растворе в присутствии как алкоголята натрия, так и едкого кали. Однако в данном случае кроме фуранкарбоновых кислот (V) выделены также их эфиры (VI):



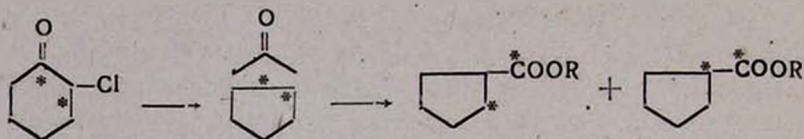
Гидролизом этилового эфира (VI, R=CH₃, R'=C₂H₅) получена кислота (V, R=CH₃). Хроматографическим методом показано, что во всех случаях мы имеем дело с индивидуальными кислотами (V), следовательно возможный изомер отсутствует.

Строение кислот (V), в частности положение карбоксильной группы в цикле, предполагается по аналогии с изомеризацией алициклических α-хлоркетонов [6, 7]. Фаворский показал, что 2-хлор-5-метилциклогексанон под влиянием спиртовой щелочи превращается в 4-метилциклопентан-1-карбоновую кислоту [7]:

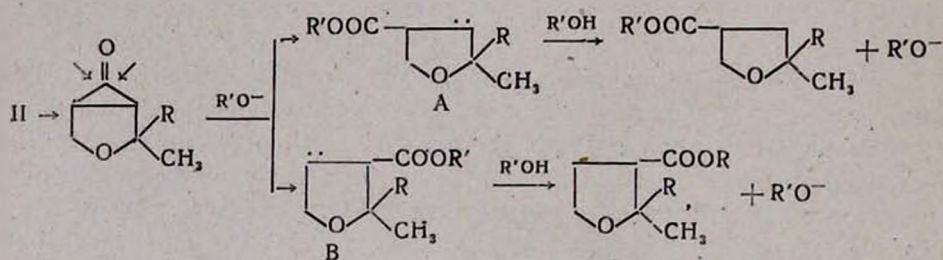


В последнее время Лофтфильдом подробно изучен химизм изомеризации 2-хлорциклогексанона, имеющего C¹⁴ в положении 1 и 2,

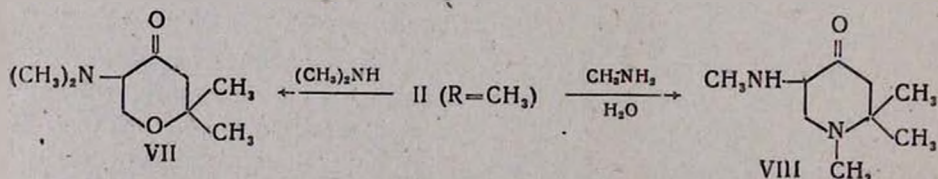
в эфиры циклопентанкарбоновых кислот [8]. Авторы установили, что эта перегруппировка протекает с образованием промежуточного циклопропанового кольца по схеме:



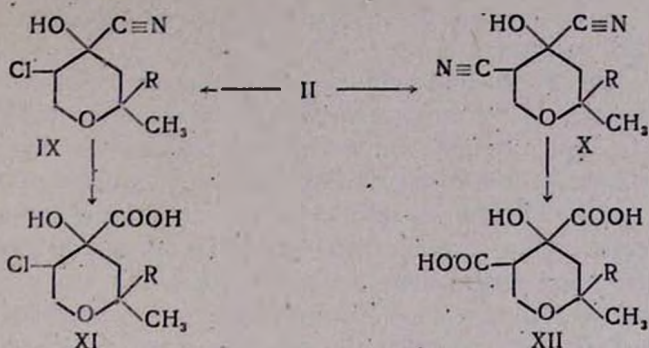
Согласно схеме Лофтфильда, при изомеризации 2,2-диалкил-5-хлорпиранонов должны были получиться две изомерные кислоты. Образование одного (хроматографически чистого) изомера кислоты мы склонны объяснить тем, что атака гидроксил- или алкоксил-ионом циклопропанового кольца протекает по той связи кольца, раскрытие которой приводит к образованию более стабильного карбаниона. Из двух возможных карбанионов более устойчива, по-видимому, структура (А), так как при всех равных положениях карбанион (А) дополнительно стабилизируется также двумя алкильными группами:



Диметиламин реагирует с хлорпираноном (II, $R=CH_3$) в растворе эфира при комнатной температуре и дает 2,2-диметил-5-диметиламинотетрагидропиран-4-он (VII). При нагревании хлорпиранона (II, $R=CH_3$) с водным метиламином получается соответствующий аминопиперидон (VIII). Такое превращение тетрагидропиран-4-онов в соответствующие 4-пиперидоны было показано нами ранее [3]:



Конденсацией синильной кислоты с хлорпираноном (II) получены моно- и дицианпираноны (IX, X):



Гидролизом нитрилов (IX, X) получены ожидаемые оксикислоты тетрагидропиранового ряда (XI, XII).

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-5-хлортетрагидропиран-4-он (II, R=CH₃). В трехгорлую круглодонную колбу с механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещено 50 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I, R=CH₃), 18 г порошкообразного мрамора; в течение 5 часов пропускался ток сухого хлора при 30—35°. В ходе реакции по каплям прибавлено 25 мл воды. Продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен хлористым кальцием. После повторной перегонки получено: 10,5 г непрореагировавшего исходного пиранона (I, R=CH₃), т. кип. 62°/10 мм; n_D^{20} 1,4470 [9] и 33,5 г чистого хлорпиранона (II, R=CH₃), т. кип. 70—71°/1 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,1502. MR_D найдено 39,93; вычислено 38,85.

Найдено %: С 52,06; Н 6,70; Cl 22,19

C₇H₁₁ClO₂. Вычислено %: С 51,69; Н 6,77; Cl 21,84.

Остаток закристаллизовался. После перекристаллизации выделено 12,5 г 2,2-диметил-5,5-дихлортетрагидропиран-4-она (III, R=CH₃); т. пл. 76—78° (из петролейного эфира).

Найдено %: Cl 36,51

C₇H₁₀Cl₂O₂. Вычислено %: Cl 36,04.

2-Метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-он (II, R=C₂H₅). Взято 25 г 2-метил-2-этилтетрагидропиран-4-она (I, R=C₂H₅), 16 г порошкообразного мрамора и описанным образом в течение 4 часов пропущен ток сухого хлора. Через капельную воронку в течение реакции прибавлено 17 мл воды. Получено 20 г (74,14%) 2-метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, R=C₂H₅), т. кип. 73°/1 мм; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,1872. MR_D найдено 42,73; вычислено 43,46.

Найдено %: Cl 20,48

C₈H₁₃ClO₂. Вычислено %: Cl 20,11.

Получено обратно 3 г непрореагировавшего пиранона (I, $R=C_2H_5$), и смолистого остатка 2 г.

Окисление 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$). К смеси 11,8 г хроматографически чистого хлорпиранона и 200 мл воды при интенсивном перемешивании в течение 6 часов по порциям прибавлено 30 г мелко растертого перманганата калия при температуре 15—20°. Смесь оставлена на ночь, а на следующий день отфильтрована. Окись марганца два раза промыта горячей водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром.

Водный раствор солей органических кислот упарен досуха на водяной бане. Остаток обработан концентрированной соляной кислотой. Кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После перегонки в вакууме выделено 1,2 г α -оксиизомасляной кислоты, т. кип. 90°/2 мм в виде густой жидкости. По литературным данным, т. кип. α -оксиизомасляной кислоты 114°/12 мм [10].

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 51,29

$C_4H_7O_3Ag$. Вычислено %: Ag 51,18.

Получен также 1 г α -хлоракриловой кислоты, т. пл. 64—65°; в литературе указана т. пл. 65° [11].

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 50,72

$C_3H_5ClO_3Ag$. Вычислено %: Ag 50,57.

После отгонки эфира из нейтральных продуктов выделено 1,5 г исходного вещества, т. кип. 70—72°/2 мм; n_D^{20} 1,4765.

2,2-Диметил-5-ацетокситетрагидропиран-4-он (IV, $R=CH_3$). Смесь 5 г хлорпиранона (V, $R=CH_3$), 5,7 г расплавленного ацетата натрия и 30 мл уксусной кислоты нагревалась на водяной бане при 80—90° в течение 32 часов. Избыток уксусной кислоты перегнан в небольшом вакууме, продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получен 1 г (40%) 2,2-диметил-5-ацетокситетрагидропиран-4-она (IV, $R=CH_3$), т. кип. 73°/3 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 1,1460. MR_D найдено 45,20; вычислено 44,87.

Найдено %: C 57,89; H 7,64

$C_8H_{14}O_4$. Вычислено %: C 58,06; H 7,52.

и 2,8 г исходного хлорпиранона (II, $R=CH_3$), т. кип. 69—70°/1 мм; n_D^{20} 1,4765.

2-Метил-2-этил-5-ацетокситетрагидропиран-4-он (IV, $R=C_2H_5$). Смесь 9 г хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$), 9 г расплавленного ацетата натрия и 30 мл уксусной кислоты нагревалась на водяной бане в течение 40 часов. После обработки получено: 3 г (30%) 2-метил-2-этил-5-ацетокситетрагидропиран-4-она (IV, $R=C_2H_5$), т. кип. 78—79°/3 мм; n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 1,1412. MR_D найдено 49,75; вычислено 49,49.

Найдено %: С 59,77; Н 7,60

$C_{16}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00.

3 г исходного хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$), т. кип. $72-73^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4870. Смолообразный остаток — 3 г.

Изомеризация 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$).

а. Смесь 8 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$), 14 г поташа и 50 мл воды нагревалась при $85-90^\circ$ на водяной бане в течение 14 часов. Реакционная масса нейтрализована 15%-ной соляной кислотой и экстрагирована эфиром; эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После перегонки получено 6 г (84,74%) тетрагидрофуранкарбоновой кислоты (V, $R=CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1012. MR_D найдено 35,69; вычислено 35,62.

Найдено %: С 58,20; Н 8,35

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

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 42,80

$C_7H_{11}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 43,02.

б. Из 40 мл этилового спирта и 2,5 г натрия приготовлен алкоголь, затем при перемешивании прибавлено 8 г 2,2-диметил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=CH_3$). Смесь нагревалась на водяной бане при $80-85^\circ$ в течение 19 часов. После отгонки этилового спирта остаток подкислен 8%-ной соляной кислотой и экстрагирован эфиром; эфирный экстракт промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5 г (70,62%) 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (V, $R=CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580 и около 2 г эфира (VI, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$).

Изомеризация 2-метил-2-этил-5-хлортетрагидропиран-4-она (II, $R=C_2H_5$).

а. К 6 г порошкообразного едкого кали и 60 мл этилового спирта прибавлено 10 г хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$). Смесь нагревалась на водяной бане в течение 16 часов при интенсивном перемешивании. Обработка как в предыдущем опыте. Получено две фракции:

I фракция — 3 г — этиловый эфир 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R=R'=C_2H_5$), т. кип. $69-70^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,0032. MR_D найдено 49,64; вычислено 49,47.

Найдено %: С 64,34; Н 9,76

$C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 64,51; Н 9,67.

II фракция — 6 г — 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновая кислота (V, $R=C_2H_5$), т. кип. $109-110^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0872. MR_D найдено 40,41; вычислено 40,24.

Найдено %: С 60,80; Н 8,62
 $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

Серебряная соль.

Найдено %: Ag 40,39
 $C_8H_{13}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 40,75.

б. Из 1,5 г натрия приготовлен алкоголь в 30 мл этилового спирта. К нему прибавлено 5 г хлорпиранона (II, $R = C_2H_5$). Смесь нагревалась на водяной бане 6,5 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получены две фракции:

I фракция—1,5 г этилового эфира 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = C_2H_5$), т. кип. $69-70^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4470.

II фракция—2 г 2-метил-2-этилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (V, $R = C_2H_5$), т. кип. $105-106^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4680.

Метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = CH_3$). Смесь 9 г хлорпиранона (II, $R = R' = CH_3$), 5 г едкого кали и 50 мл перегнанного метилового спирта нагревалась в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 18 часов. Избыток метанола отогнан в небольшом вакууме. Реакционная масса нейтрализована соляной кислотой; продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено две фракции:

I фракция—1,5 г—метилловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = R' = CH_3$), т. кип. $63^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4407; d_4^{20} 1,0212. MR_D найдено 40,84; вычислено 40,24.

Найдено %: С 60,83; Н 9,00
 $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

II фракция—3 г—2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновая кислота (V, $R = CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580.

Этиловый эфир 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$). Смесь 11 г хлорпиранона (II, $R = CH_3$), 60 мл этилового спирта и 6 г едкого кали нагревалась на водяной бане в течение 3,5 часов. Обработка как в предыдущем опыте. Получено: 7 г этилового эфира 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты, т. кип. $79-80^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 1,0082. MR_D найдено 45,13; вычислено 44,86.

Найдено %: С 62,60; Н 9,34
 $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,79; Н 9,30.

и 2 г диметилтетрагидрофуранкарбоновой кислоты (V, $R = CH_3$), т. кип. $98-99^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580. Смолообразный остаток 3,5 г.

Гидролиз этилового эфира 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$). Смесь 2,5 г этилового

эфира (VI, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$), 15 мл этилового спирта и 1 г едкого кали нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Получено 1,5 г (71,77%) 2,2-диметилтетрагидрофуран-4-карбоновой кислоты (VI, $R=CH_3$), т. кип. $99-100^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4580.

1,2,2-Триметил-5-метиламино-4-пиперидон (VIII). Смесь 6 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) и 15 мл 25%-ного водного раствора метиламина в закрытой ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Реакционная масса подкислена соляной кислотой, непрореагировавший хлорпиранон экстрагирован эфиром. Водный раствор хлоргидрата амина нейтрализован поташом, амин экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 4 г (64,2%) 1,2,2-триметил-5-метиламино-4-пиперидона (VIII), т. кип. $121-122^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,0520. MR_D найдено 45,82; вычислено 49,11.

Найдено %: N 16,83

$C_9H_{18}N_2O$. Вычислено %: N 16,47.

Пикрат, т. пл. 257° (из спирта).

Найдено %: N 17,73

$C_{15}H_{21}N_5O_8$. Вычислено %: N 17,54.

2,2-Диметил-5-диметиламинотетрагидропиран-4-он (VII). В раствор 20 мл сухого эфира и 5,5 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) при охлаждении льдом пропущен ток диметиламина (привес 5,6 г). Смесь оставлена на ночь и на следующий день отфильтрована. Эфирный раствор подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 1,5 г (26,28%) 2,2-диметил-5-диметиламинотетрагидропиран-4-она (VII), т. кип. $79^\circ/3$ мм; т. пл. $150-151^\circ$ (из бензола).

Найдено %: N 8,62

$C_9H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 8,18.

Пикрат, т. пл. $200-201^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 14,40

$C_{15}H_{20}N_4O_9$. Вычислено %: N 14,00.

Из нейтральной фракции выделено 2,2 г исходного хлорпиранона с т. кип. $69-71^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4765.

Действие цианистого натрия на хлорпиранон (II, $R=CH_3$). К смеси 4,5 г цианистого натрия, растворенного в 9 мл воды, и 8,5 г хлорпиранона (II, $R=CH_3$) при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 16 г 30%-ной серной кислоты в течение 4 часов. Перемешивание продолжалось 10 часов при комнатной температуре. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан. Получено две фракции:

I фракция—6,5 г—2,2-диметил-4-циан-5-хлортетрагидропиран-4-ол (IX, $R=CH_3$) в виде густой жидкости, т. кип. $121-122^\circ/2$ мм.

Найдено %: N 7,70; Cl 19,00

$C_8H_{12}NClO_2$. Вычислено %: N 7,39; Cl 18,73.

II фракция—2 г—2,2-диметил-4,5-дициантетрагидропиран-4-ол (X, $R=CH_3$), т. кип. $131-132^\circ/2$ мм, очень густая жидкость.

Найдено %: N 16,00

$C_8H_{12}N_2O_2$. Вычислено %: N 15,55.

2-Метил-2-этил-4-циан-5-хлортетрагидропиран-4-ол (IX, $R=C_2H_5$). К раствору 9 мл воды, 4,9 г цианистого натрия и 8 г хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$) при интенсивном перемешивании в течение 3 часов по каплям прибавлено 16 г 30%-ного раствора серной кислоты при 20° . Перемешивание продолжалось еще 12 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 1,5 г непрореагировавшего хлорпиранона (II, $R=C_2H_5$), т. кип. $78-80^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4870 и 4 г (64,51%) 2-метил-2-этил-4-циан-5-хлортетрагидропиран-4-ола (IX, $R=C_2H_5$), т. кип. $123-124^\circ/2$ мм в виде густой жидкости.

Найдено %: N 6,95; Cl 17,80

$C_8H_{14}NClO_2$. Вычислено %: N 6,88; Cl 17,44.

Гидролиз 2,2-диметил-4-циан-5-хлортетрагидропиран-4-ола (IX, $R=CH_3$). 3 г цианпиранола (IX, $R=CH_3$) в 20 мл соляной кислоты нагревались в течение 5 часов при $100-105^\circ$. Продукт три раза экстрагирован эфиром, остаток разбавлен 100 мл воды и снова экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты присоединены и высушены сульфатом магния. После перегонки получено 1,2 г (36,36%) 2,2-диметил-4-окси-5-хлортетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XI, $R=CH_3$) в виде густой жидкости, т. кип. $143-144^\circ/2$ мм.

Найдено %: C 46,80; H 6,40; Cl 17,50

$C_8H_{13}ClO_4$. Вычислено %: C 46,52; H 6,23; Cl 17,02.

Гидролиз 2,2-диметил-4,5-дициантетрагидропиран-4-ола (X, $R=CH_3$). Вышеописанным способом из 2 г дицианпиранола (X, $R=CH_3$) в 15 мл соляной кислоты получен 1 г (34,75%) 2,2-диметил-4-окситетрагидропиран-4,5-дикарбоновой кислоты (XII, $R=CH_3$) в виде жидкости, т. кип. $160-161^\circ/2$ мм.

Найдено %: C 50,03; H 6,46

$C_8H_{14}O_6$. Вычислено %: C 49,54; H 6,42.

В ы в о д ы

1. Хлорированием 2,2-диалкилтетрагидропиран-4-онов получены 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-оны (II, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) и 2,2-диметил-5,5-дихлортетрагидропиран-4-он (III, $R=CH_3$).

2. Хлорпираноны (II) подвергаются перегруппировке Фаворского с образованием 2,2-диалкилтетрагидрофуран-4-карбоновых кислот (V).

3. Изучены некоторые превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов (II).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 III 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Կ. Ժամազոյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LV. 2,2-Դիալկիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տետրահիդրոպիրան-4-ոնների բազալի վրա սինթետիկ հնարավորությունները գտնելու նպատակով մենք ուսումնասիրել ենք քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների սինթեզը և փոխարկումները:

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնը (I, $R=CH_3$) հեշտությամբ քլորվում է, առաջացնելով 2,2-դիմեթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (II, $R=CH_3$) և 2,2-դիմեթիլ-5,5-դիքլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (III, $R=CH_3$): 2-Մեթիլ-2-էթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի քլորումով նշված պայմաններում առաջանում է միայն 2-մեթիլ-2-էթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոն (II, $R=C_2H_5$) (այս դեպքում համապատասխան դիքլորիդ գրեթե չի ստացվում):

Մոնոքլորիդների կառուցվածքն ապացուցված է կալիումի պերմանգա-նատի օգնությամբ 2,2-դիմեթիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնի (II, $R=CH_3$) օքսիդացումով: Անշաղկապ և նույնականացված են α -օքսիկարազաթթու և α -քլորակրիլաթթու:

Ցույց է տրված, որ քլորպիրանները (II) հիմքի ջրային լուծույթներում ենթարկվում են Ֆավորսկու վերամբարձրման, առաջացնելով 2,2-դիալկիլտետրահիդրոֆուրան-4-կարբոնաթթուներ (V): Նման արդյունքներ ստացվում են, երբ այս ռեակցիան կատարվում է սպիրտային լուծույթներում ինչպես նատրիումի ալկոհոլատի, այնպես էլ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Միայն այս դեպքում, բացի ֆուրանկարբոնաթթուներից (V) առաջանում են նաև նրանց էսթերները (VI):

Ուսումնասիրել ենք նաև 2,2-դիալկիլ-5-քլորտետրահիդրոպիրան-4-ոնների մի քանի փոխարկումները:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1766 (1949).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948); С. А. Вартамян, Ш. О. Ба-
данян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 133 (1960).
3. С. А. Вартамян, А. С. Норавян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 17,
436 (1964).

4. С. А. Вартанян, Р. С. Гюли-Кевхян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 7, 45 (1954);
С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН-
18, 399 (1963).
5. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 423.
6. А. Е. Фаворский, В. Н. Божовский, М. В. Бородилин, ЖРХО 48, 618 (1914).
7. А. Е. Фаворский, В. Н. Божовский, ЖРХО 48, 1097 (1914).
8. R. B. Loftfield, J. Am. Chem. Soc. 73, 4707 (1951).
9. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 223.
10. Bellst. 3, 4 Ver., 1 Erg., 313.
11. Bellst. 2, 4 Ver., 1 Erg., 401.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Е. Акопян и Р. Х. Бостанджян

Экстрагирование уксусной кислоты из гидролизата

Ранее нами рассматривались условия каталитического гидролиза водной дисперсии поливинилацетата с получением гидролизата—водного раствора поливинилового спирта и уксусной кислоты [1].

Процесс гидролиза поливинилацетата является обратимым и поэтому осуществляется в две стадии. В первой стадии достигается равновесное состояние, что соответствует 90—97%-ной конверсии (в зависимости от концентрации воды), а во второй стадии, благодаря удалению уксусной кислоты из реакционной смеси экстрагированием, процесс гидролиза завершается 100%-ной конверсией. В литературе вопрос экстрагирования уксусной кислоты из гидролизата освещен лишь в нескольких патентах [2].

С целью выбора наиболее экономичного растворителя и определения некоторых закономерностей процесса нами исследовался процесс экстрагирования уксусной кислоты из водного раствора поливинилового спирта различными растворителями.

Для выбора растворителя решающее значение имеют, кроме коэффициента распределения, также и взаимная растворимость воды и растворителя, легкость разделения полученного раствора на уксусную кислоту и растворитель и его доступность. Рассмотрение с этой точки зрения приведенных в патентной литературе растворителей показало, что часть растворителей практически не может быть использована для экстрагирования уксусной кислоты из гидролизата, т. к. некоторые из них либо имеют большую растворимость в воде (бутанон-2, бутанол), либо имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения уксусной кислоты, что затрудняет их разделение (метилизобутилкетон), либо труднодоступны (изофорон).

Для характеристики остальных растворителей определялись коэффициенты распределения уксусной кислоты между растворителем и водным раствором поливинилового спирта (табл. 1).

Опыты проводились в круглодонных колбах, снабженных патрубком с краном, обратным холодильником и механической мешалкой.

В колбы вливались по 100 г искусственных смесей уксусной кислоты (10%), поливинилового спирта (14%) и воды (76%) и по 100 мл различных растворителей. Колбы помещались в термостат (50°C), и мешалки пускались в ход. По истечении 3 часов, т. е. после установ-

ления равновесного состояния, мешалки останавливались, смеси выдерживались в течение 30—40 минут для охлаждения и полного расщепления. Верхние и нижние слои отделялись и взвешивались, затем определялось содержание в них уксусной кислоты. На основании полученных результатов рассчитывался коэффициент распределения уксусной кислоты между растворителем и водным раствором поливинилового спирта.

Таблица 1

Коэффициенты распределения уксусной кислоты

Растворители	Содержание уксусной к-ты				К
	в верхнем слое		в нижнем слое		
	в %	в г	в %	в г	
этилацетат	5,8	5,0	4,3	4,48	1,12
диизопропиловый эфир	2,6	1,93	7,6	7,43	0,26
бензол	0,56	0,48	9,6	9,6	0,05
трибутилфосфат	6,09	6,86	3,1	3,0	2,28
смесь бутанола (66%), бензола (31%), воды (3%)	6,0	5,2	5,7	4,85	1,08

При использовании в качестве экстрагента трибутилфосфата в экстрагированном растворе поливинилового спирта появлялась стойкая муть, что объясняется частичным осаждением поливинилового спирта.

Попытки экстрагировать уксусную кислоту из гидролизата смесью бутанола (66%), бензола (31%) и воды (3%) также не увенчались успехом, поскольку невозможно было выделить уксусную кислоту из экстракта. Бензол не образует азеотропа с бутанолом, поэтому вначале отгоняется бензол, а оставшуюся в экстракте смесь бутанола и уксусной кислоты трудно разделить, так как их температуры кипения очень близки.

Этилацетат является подходящим техническим растворителем, однако он может быть использован только после нейтрализации минеральной кислоты (HCl) в гидролизате, т. к. этилацетат в присутствии HCl подвергается гидролизу.

Наиболее подходящим растворителем оказался диизопропиловый эфир. Несмотря на то, что коэффициент распределения в этом случае мал, разделение эфира и уксусной кислоты легко осуществляется ректификацией, причем непосредственно получается ледяная уксусная кислота, а кислотность отогнанного диизопропилового эфира не превышает 0,01%.

Влияние температуры и содержания уксусной кислоты на коэффициент распределения. Определялись коэффициенты распределения уксусной кислоты между диизопропиловым эфиром и 15%-ным водным раствором поливинилового спирта при температурах 20, 30, 40 и 50° для смесей с содержанием уксусной кислоты в экстраги-

руемом растворе от 10 до 45%. Данные приведены на рисунках 1 и 2.

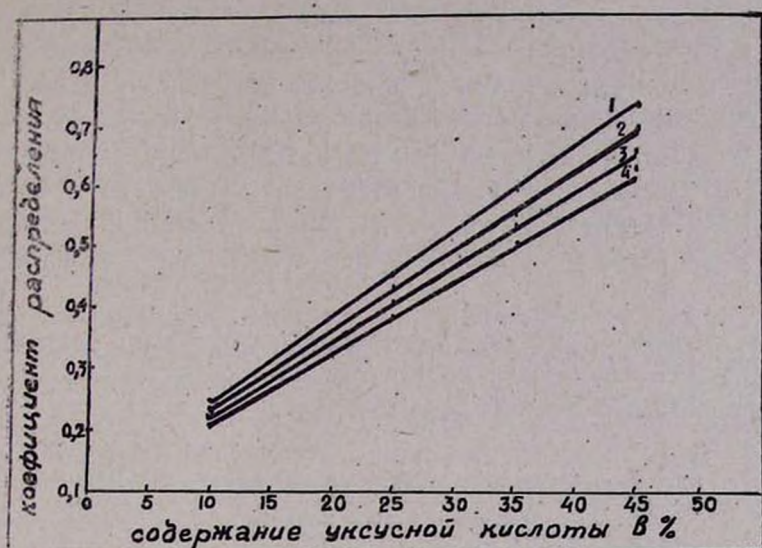


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения от исходного содержания уксусной кислоты в растворе ПВС и температуры. 1 — при 20, 2 — при 30, 3 — при 40, 4 — при 50°.

Как видно из них, коэффициент распределения уксусной кислоты уменьшается с повышением температуры и увеличивается с повышением содержания уксусной кислоты в экстрагируемом растворе.

Равновесие в системе вода—поливиниловый спирт—уксусная кислота—диизопропиловый эфир. Представляло интерес "выяснить влияние поливинилового спирта на распределение уксусной кислоты между водой и диизопропиловым эфиром в системе вода—уксусная кислота—диизопропиловый эфир.

Опыты проводились при температуре 50° с 100 мл диизопропилового эфира. Данные, приведенные в таблицах 2 и 3, показывают, что при одинаковых соотношениях воды и уксусной кислоты в исходном экстрагируемом растворе добавление 10% поливинилового спирта не влияет на коэффициент распределения уксусной кислоты.

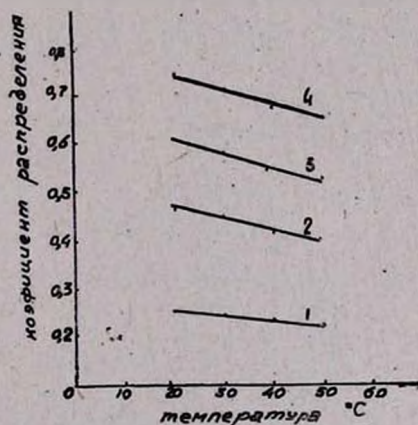


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от температуры при различных содержаниях уксусной кислоты в исходном растворе ПВС. Содержание уксусной кислоты: 1 — 10, 2 — 25, 3 — 35, 4 — 45%.

Таблица 2

Коэффициент распределения уксусной кислоты в присутствии ПВС

№ пп	Соотношение воды и уксусной к-ты в экстрагируемом растворе	Содержание уксусной кислоты				К
		в верхнем слое		в нижнем слое		
		в %	в г	в %	в г	
1	90 : 10	2,3	1,724	7,56	8,03	0,216
2	80 : 20	5,88	4,50	14,9	14,41	0,300
3	70 : 30	10,9	8,36	20,2	20,9	0,414
4	60 : 40	15,2	13,00	27,9	26,3	0,495

Следовательно, последняя система также может быть принята как тройная, а равновесная кривая для обеих систем на диаграмме трехкомпонентных систем будет одинакова.

Таблица 3

Коэффициент распределения уксусной кислоты без ПВС

№ пп	Содержание уксусной кислоты					К
	в экстрагируемом растворе	в верхнем слое		в нижнем слое		
		в %	в г	в %	в г	
1	10	2,4	1,79	8,4	8,15	0,22
2	20	5,84	4,31	16,50	15,50	0,28
3	30	8,90	8,75	21,80	21,40	0,41
4	40	16,00	14,00	30,00	27,6	0,50

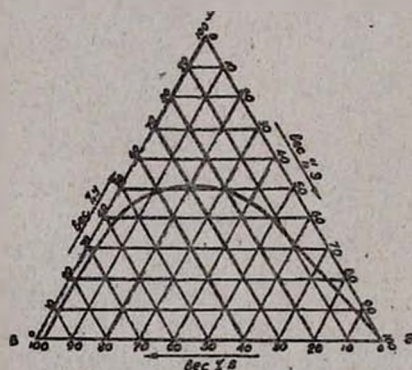


Рис. 3. Равновесная система вода—поливиниловый спирт—уксусная кислота—диизопропиловый эфир при 50°. Содержание воды—В, уксусной кислоты—У, диизопропилового эфира—Э.

Равновесная кривая для системы вода—уксусная кислота—диизопропиловый эфир при 50° построена по их совместной растворимости.

Опыты проводились по следующей методике [3]. Определенные объемы уксусной кислоты и диизопропилового эфира отбирались из бюретки в 150 мл колбу с притертой пробкой, смесь нагревалась в термостате до 50°. Затем по каплям добавлялась вода до появления мутности в растворе, колба закрывалась пробкой, сильно встряхивалась и снова ставилась в термостат для определения стойкости мутности. На основании полученных результатов была построена водная сторона кривой равновесия.

Для построения же эфирной стороны кривой равновесия проводились аналогичные опыты с той лишь разницей, что к смеси уксусной кислоты и воды по каплям добавлялся эфир до появления мути, всегда вполне отчетливой.

Диаграмма кривой равновесия указанной тройной системы изображена на рисунке 3. Левая сторона кривой представляет собой соотношение—вода : уксусная кислота : диизопропиловый эфир в нижнем слое (водном растворе поливинилового спирта), а правая сторона соответствует эфирному слою, т. к. переход поливинилового спирта в эфирный слой незначителен (менее 0,01% полимера содержится в экстракте) и им можно пренебречь.

Согласно диаграмме (рис. 3), в экстракте (содержащем 5% уксусной кислоты), полученном при экстрагировании гидролизата, содержится около 3—4% воды, которая при ректификации экстракта отгоняется вместе с диизопропиловым эфиром; т. к. совместная растворимость воды и диизопропилового эфира в отсутствии уксусной кислоты ничтожна, вода отслаивается и может быть отделена от эфира.

В ы в о д ы

1. Наиболее подходящим растворителем для непосредственного экстрагирования уксусной кислоты из гидролизата является диизопропиловый эфир.

2. При изменении температуры от 20 до 50° коэффициент распределения уксусной кислоты между водным раствором поливинилового спирта и диизопропиловым эфиром уменьшается в 1,2 раза, увеличение же содержания уксусной кислоты в исходном растворе поливинилового спирта от 10 до 45% приводит к увеличению коэффициента распределения в 3 раза.

3. Присутствие поливинилового спирта не влияет на равновесие системы вода—уксусная кислота—диизопропиловый эфир.

Ереванский отдел Армянхимпроекта

Поступило 2 VII 1963

Հ. Ե. Հակոբյան և Ռ. Խ. Բոստանջյան

ՀԻՂՐՈՒԶԱՏԻՑ ՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑՈՒՄԸ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Պոլիվինիլացետատային շրալին դիսպերսիայի կատալիտիկ հիդրոլիզի միջոցով ստացված է հիդրոլիզատ՝ պոլիվինիլային սպիրտ և քացախաթթվի շրալին լուծույթ:

Հետազոտված է հիդրոլիզատից քացախաթթվի էքստրակցման պրոցեսը տարբեր լուծիչներով, որոնցից ամենաէֆեկտիվը հանդիսանում է դիէթիլէթեր-

պիլային եթերը: Վերջինիս բաժանումը քաղախաթթվից հեշտությամբ կատարվում է ռեկտիֆիկացման միջոցով: Ստացված է սառցային քաղախաթթու, իսկ դիհոպրոպիլային եթերի թթվայնությունը $0,01\%$ է:

Հետազոտված են հիդրոլիզատից քաղախաթթվի էքստրակցման պրոցեսի որոշ օրինաչափությունները: Դիհոպրոպիլային եթերի և պոլիվինիլային սպիրտի միջև բաշխման գործակիցը յոթերանում է $1,2$ անգամ ջերմաստիճանը 20° -ից մինչև 50° բարձրացնելիս, իսկ պոլիվինիլային սպիրտի սկզբնական լուծույթում քաղախաթթվի կոնցենտրացիայի մեծացումը 10 -ից մինչև 45% հանգեցնում է բաշխման գործակցի մեծացմանը 3 անգամ:

Պոլիվինիլային սպիրտի ներկալությունը չի ազդում ջուր-քաղախաթթու-դիհոպրոպիլային եթեր սխառնմի վրա. այդ պատճառով ջուր-պոլիվինիլային սպիրտ-քաղախաթթու-դիհոպրոպիլային եթեր քառակի սխառնմը կարելի է դիտել որպես եռակի:

Կառուցված է ջուր-դիհոպրոպիլային եթեր-քաղախաթթու սխառնմի հալմասարակչուման կորը՝ ըստ նրանց համատեղ լուծելիության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Է. Աօպյան, Բ. Խ. Բոստանձյան, ЖПХ 5, 1085 (1963).
2. Патент ФРГ 964443, 1957 [РЖХ 6, 547 (1959)]; 1001821, 1957 [РЖХ 7, 537 (1959)].
3. С. Т. Major, O. T. Swenson, Ind. Eng. Chem. 38, 834 (1946).

А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян и Ж. А. Казарян

Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата

II. Влияние условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата на качество поливинилформальэтилаля

При гидролизе водной дисперсии поливинилацетата в присутствии минеральных кислот наблюдается окрашивание полученного гидролизата от темно-желтого до коричневого цвета в зависимости от температуры и концентрации кислоты, а также содержания свободного винилацетата [1]. В литературе имеется указание, что при кислотном алкоголизе спиртового раствора поливинилацетата также наблюдается слабое окрашивание раствора. Для устранения этого явления предлагается в процессе алкоголиза добавлять небольшое количество гидразина [2].

Установлено, что основной причиной окрашивания гидролизата является ацетальдегид, образующийся вследствие гидролиза свободного винилацетата и подвергающийся осмолению в условиях образования поливинилового спирта. Это нежелательное явление можно предотвратить, если при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата применить небольшое количество (0,2—0,3%) метабисульфита или бисульфита натрия, которые с альдегидом образуют водорастворимые соединения и тем самым предотвращают его осмоление. В этом случае полученный гидролизат бывает бесцветным или со слабо-желтым оттенком.

Содержание в поливиниловом спирте и, следовательно, в его производных альдегидных смол, даже в небольшом количестве, может заметно ухудшить их качество. Поэтому можно было ожидать, что качество поливинилформальэтилаля в значительной мере будет зависеть от условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата. Для выяснения этого в идентичных условиях из одной и той же партии водной дисперсии поливинилацетата с вязкостью полимера 13,5 сп. были синтезированы три опытных образца поливинилформальэтилаля, которые отличались лишь условиями гидролиза водной дисперсии поливинилацетата. В первом случае гидролиз проводился в присутствии только 1,5% HCl, во втором случае 1,5% HCl и 0,15% перхлората натрия, а в третьем случае 1,5% HCl и 0,25% метабисульфита натрия. Во всех случаях гидролиз проводился при температуре 85°C. Синтезированные партии поливинилформальэтилаля содержали: метилальных групп 21,4%, этилальных групп 17,1% и ацетатных групп 2,6%. Из указанных партий поливинилформальэтилаля были изготовлены соответ-

ственно три партии электроизоляционного лака типа ВЛ-7, содержащие 23,5% полимеров при соотношении поливинилформальэтилаля к фенолформальдегидной смоле марки ФЦ 1,5:1. Этими лаками на станке ОПМ-2 покрывались медные провода диаметром 1,81 мм, причем толщина изоляционной пленки составляла в среднем 0,07 мм*. Ниже приводятся результаты испытаний этих проводов (табл. 1).

Таблица 1

№№ партий лака	Количество образц	Пробивное напряжение в вольтах (при норме > 2000 в)	Эластич. в состоянии поставки ПЭВ-2 5 d		Тепловой удар, +200°С 2 часа ПЭВ-2 6 d		Термоэластичность при +25° 164 часа ПЭВ-2 5 d		Механич. прочность (при норме > 40)
			удов.	неуд.	удов.	неуд.	удов.	неуд.	
1	4	3000—4500	3	1	4	—	2	2	70—145
2	4	5000—7000	3	1	4	—	3	1	100—120
3	4	4000—6000	4	—	4	—	4	—	100—175
серийн. партия	4	4500—6000	4	—	4	—	3	1	60—75

Как видно из приведенных данных, наилучшие результаты получены для партии лака № 3. Электроизоляционная пленка этого лака выдерживала все испытания, не имея ни одного выпада, причем показатели этого лака оказались даже лучше показателей производственных, серийных партий лака. Лаки №№ 1 и 2 имели неудовлетворительные оценки по эластичности в состоянии поставки и по термоэластичности.

Таким образом, можно считать установленным, что применение метабисульфита или бисульфита натрия при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата весьма благоприятно влияет на качество поливинилформальэтилаля. Позднее эти данные подтвердились при производственном испытании метода получения поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата. Однако в производственных условиях в случае применения при гидролизе метабисульфита натрия наблюдалось нежелательное выделение сероводорода и помутнение гидролизата, по-видимому, в результате образования сульфида железа из-за наличия в эмалированных аппаратах поврежденных участков эмали. Применение же при этих условиях бисульфита натрия не вызывало нежелательных явлений, что дает основание рекомендовать именно бисульфит натрия.

В ы в о д ы

1. Наблюдающееся при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата окрашивание гидролизата является следствием осмоления ацетальдегида, образующегося гидролизом свободного винилацетата, содержащегося в водной дисперсии.

* Покрyтие медных проводов электроизоляционными лаками и испытания изоляционной пленки производились на заводе „Москабель“.

2. Применение при гидролизе 0,2—0,3% метабисульфита или бисульфита натрия позволяет получить гидролизат почти бесцветным и прозрачным.

3. Качество поливинилформальдегида намного улучшается в случае применения при гидролизе водной дисперсии поливинилацетата бисульфита натрия.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра технологии основного органического синтеза

Поступило 15 I 1964

Հ. Գ. Սայադյան, Կ. Ս. Քոչարյան, Ս. Հ. Ազիզյան, Ժ. Ս. Ղազարյան

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՖՈՐՄԱԼԵԹԻԼԱԼԻ ՄՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅԻՑ

II. Պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պայմանների ազդեցությունը պոլիվինիլֆորմալդեհիդի որակի վրա

Ա մ փ ո փ ու մ

Պարզված է, որ պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պրոցեսում նկատվող գունավորումը հիմնականում հետևանք է ազատ վինիլացետատի հիդրոլիզի շնորհիվ գոյացող քաջախալդեհիդ խեղճացման: Այդ անյանակալի երևույթը կարելի է կանխել հիդրոլիզի պրոցեսում ոչ մեծ քանակով նատրիումի մետաքսուլֆիտ կամ քիսուլֆիտ օգտագործելով: Կարելի էր սպասել, որ այս դեպքում պոլիվինիլային սպիրտի ու նրա ածանցյալների որակը զգալի չափով պետք է լավանա:

Այս հարցը պարզելու նպատակով պոլիվինիլացետատի միեւնույն ջրային դիսպերսիան ենթարկել ենք հիդրոլիզի երեք տարբեր պայմաններում՝ միայն 1,50% HCl-ի ներկայությամբ, 1,50% HCl-ի և 0,150% նատրիումի պիրքլորատի ներկայությամբ, ինչպես նաև 1,50% HCl-ի և 0,250% նատրիումի մետաքսուլֆիտի ներկայությամբ:

Ստացված երեք նմուշի հիդրոլիզատներից սինթեզել ենք պոլիվինիլֆորմալդեհիդի 3 նմուշ, վերջիններից էլ պատրաստել ՎԼ-7 տիպի էլեկտրամեկուսիչ լաքի 3 նմուշ: Այս լաքերով պատվել են 1,81 մմ տրամագծի պղնձյա լարեր, որոնք ենթարկվել են սահմանված կարգի փորձարկումների: Լավագույն ցուցանիշներ ստացվել են լաքի երրորդ նմուշի դեպքում, այսինքն այն նմուշի, որի ստացման հիդրոլիզի պրոցեսում գործադրվել է նատրիումի մետաքսուլֆիտը:

Լաքորատորիական հետազոտությունների արդյունքները հետագայում հաստատվել են արտադրական փորձարկումների ընթացքում: Սակայն այս դեպքում նկատվել է, որ նատրիումի մետաքսուլֆիտի օգտագործումը այնպիսի սարքերում, որտեղ առկա է երկաթ կամ նրա համաձուլվածքը, անջատվում է ծծմբաջրածին և գոյանում երկաթի սուլֆիդ, որը պղտորում է լուծույթը: Այս երևույթը չի նկատվում մետաքսուլֆիտի փոխարեն նատրիումի քիսուլֆիտ գործադրելիս, որը և հանձնարարում ենք օգտագործելու արտադրական պայմաններում հիդրոլիզի պրոցեսում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Ш. П. Канкян, К. С. Кочарян, А. А. Айвазян. Научно-технический сборник ГНТК АрмССР, химия и хим. технология 4, 4 (1962).
2. Патент США 2862916, 1958 [С. А. 53, 5754 (1959)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

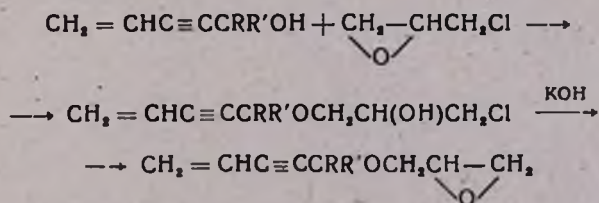
Л. А. Акопян, М. Г. Аветян и С. Г. Мацюян

Синтез глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов

В последние годы эпоксидные соединения, в частности эпоксидные смолы, нашли широкое применение в производстве лаков, стеклопластиков, стабилизаторов и т. д. [1]. Одним из путей получения эпоксидных полимеров является синтез соединений, содержащих наряду с α -окисным кольцом ненасыщенные группировки, способные к полимеризации. В качестве такого мономера в последнее время используется глицидилметакрилат, радикальная полимеризация и сополимеризация которого с дальнейшим структурированием приводит к получению технически ценных полимерных материалов [2].

В связи с нашими исследованиями циклической полимеризации винилэтинилкарбинолов [3] представлял интерес синтез их глицидиловых эфиров с целью создания новых эпоксидных соединений, способных к полимеризации.

Нами установлено, что при действии эпихлоргидрина на винилэтинилкарбинолы при 20—40° в присутствии порошкообразного едкого кали гладко образуются глицидиловые эфиры этих карбинолов. Таким путем были получены глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинола, метил-, пропил-, диметил-, метилэтил-, диэтил-, метилфенилвинилэтинилкарбинолов и 1-винилэтинилциклогексанола. Образование последних протекает, по-видимому, в две стадии: присоединение карбинола к α -окисному кольцу эпихлоргидрина и последующее дегидрохлорирование образующихся при этом промежуточных 2-окси-3-хлорпропиловых эфиров винилэтинилкарбинолов:

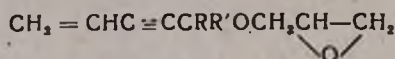


Подтверждением нашего предположения является тот факт, что реакция между винилэтинилкарбинолами и алкилгалонидами (хлористый пропил, бромистый бутил) в принятых нами условиях не приводит к ожидаемым результатам, а именно — к соответствующим простым эфирам карбинолов. Отсутствие в продуктах реакции промежуточных

2-окси-3-хлорпропиловых эфиров объясняется, по-видимому, большей скоростью второй стадии по сравнению с первой.

Винилэтинилкарбинолы получены по прописям Назарова и сотрудников [4]. Опыты проводили в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником и термометром. К 0,11—0,12 моля соответствующего карбинола* при энергичном перемешивании и охлаждении (+10°) последовательно добавляли 8 г (0,143 моля) порошкообразного едкого кали и 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. Затем реакционную смесь продолжали перемешивать при 20—40° в течение 5 часов. На следующий день к продукту реакции добавляли 100 мл сухого эфира, фильтрацией отделяли осадок, а фильтрат подвергали фракционной перегонке в вакууме. Физико-химические константы, выходы и анализы полученных глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов приведены в таблице. Все эфиры—бесцветные жидкости со специфическим

Таблица



R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{25}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %			
							найденно	вычислено	C		H	
									найденно	вычислено	найденно	вычислено
H	H	50,7	70—71/3	C ₈ H ₁₀ O ₂	1,4866	1,0059	39,48	37,76	69,60	69,54	7,30	7,30
H	CH ₃	63,7	67/2	C ₉ H ₁₂ O ₂	1,4782	0,9755	44,18	42,38	70,68	71,03	7,90	7,95
H	C ₂ H ₅	48,8	73—74/1,5	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1,4755	0,9469	53,64	51,62	73,15	73,30	8,88	8,95
CH ₃	CH ₃	62,0	59—60/1,5	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1,4740	0,9600	48,66	47,00	72,26	72,26	8,24	8,49
CH ₃	C ₂ H ₅	49,9	79—80/3	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	1,4750	0,9535	53,22	51,62	72,90	73,30	8,87	8,95
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	33,5	81—82/2	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	1,4765	0,9468	57,93	56,23	74,28	74,19	9,27	9,34
CH ₃	C ₆ H ₅	45,6	120—121/1,5	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	1,5379	1,0427	68,47	66,49	78,84	78,92	7,05	7,06
(CH ₃) ₃		33,9	104—105/2	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	1,5022	1,0004	60,87	58,65	75,24	75,69	9,04	8,80

запахом; перегоняются в вакууме без разложения. Значения экзальтации их молекулярных рефракций, как и рефракций простых эфиров винилэтинилкарбинолов [5], лежат в пределах 1,6—2,2. Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов легко полимеризуются** как самопроизвольно (на воздухе), так и в присутствии радикальных инициаторов с образованием линейных растворимых каучукоподобных или порошкообразных эпоксидных полимеров, способных к дальнейшему поперечному сшиванию (отверждению).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 IV 1964

* В случае первичного и вторичного карбинолов они разбавлялись 20—30 мл сухого эфира.

** Результаты изучения полимеризации будут опубликованы отдельно.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. М. Пакен*, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. ИЛ, Москва, 1962.
2. *Ивакура, Курасаки, Накабаяши*, Хим. и техн. полимеров **9**, 82 (1961); **1**, 123 (1964); *D. P. Kelly, G. J. Melrose, D. H. Solomon*, J. Appl. Polymer. Sci. **8**, 1991 (1963); *А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова*, Высокомол. соедин. **1**, 962 (1959); *А. А. Берлин, Б. Н. Ласкорин, Н. А. Алексеева*, Высокомол. соедин. **5**, 1213 (1963).
3. *С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян*, Изв. АН АрмССР, ХН **18**, 347 (1963); **17**, 329 (1964); Высокомол. соедин. **8**, 945 (1964); *С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян*, Изв. АН АрмССР, ХН **17**, 676 (1964).
4. *И. Н. Назаров*, Избранные труды. АН СССР, Москва, 1961, 115.
5. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН **1938**, 695.

В. Д. Азатян

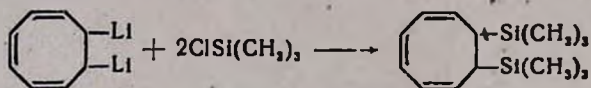
Синтез ди-(трисилил)-циклооктатриена

Дилитийциклооктатриен, легко получаемый действием металлического лития на циклооктатетраен [1], ранее был использован нами для синтеза производных циклооктатетраена. В частности, он был легко введен в реакцию с галоидалкилами и диметилсульфатом [2, 3], альдегидами [2], кетонами и хлорангидридами карбоновых кислот [2, 4] и другими реагентами [3]; были получены соответствующие углеводороды, двувторичные и двутретичные γ-гликоли, дикетоны и другие соединения циклооктатриенового ряда.

Нас заинтересовали также циклооктатриеновые соединения с кремневыми заместителями, с атомами кремния, присоединенными непосредственно к атомам углерода в кольце.

До последнего времени в литературе было описано присоединение хлорсиланов и различных силанов к ненасыщенным соединениям, в основном к ациклическим, и лишь к одному циклическому олефину — циклогексену [5].

Нами синтезирован ди-(триметилсилил)-циклооктатриен взаимодействием триметилхлорсилана с дилитийциклооктатриеном*:



К дилитийциклооктатриену, приготовленному из 31,2 г (0,3 моля) циклооктатетраена и 4,2 г (0,6 г-ат.) металлического лития в 200 мл абсолютного эфира в атмосфере азота, при комнатной температуре прибавлено в течение 45 минут при энергичном механическом перемешивании 52 г (0,6 моля — рассчитанное на 80%-ное образование дилитийциклооктатриена) триметилхлорсилана. Реакция протекает энергично, с самопроизвольным повышением температуры реакционной смеси до 33,5°. После дополнительного 2-часового перемешивания смесь оставлена на ночь; затем к ней прилито при перемешивании 75 мл воды. Эфирный слой просушен над безводным сульфатом натрия, эфир отогнан. Перегонкой остатка в вакууме получены 4,2 г смеси циклооктатетраена и циклооктатриенови две фракции зо-

* Нами сообщалось [6] лишь о его гидрировании, наряду с другими соединениями циклооктатриенового ряда, на скелетном никелевом катализаторе, без описания его синтеза.

Совсем недавно сообщалось о получении монокремневых производных циклооктана, циклооктена [7] и циклооктатриена [8], синтезированных взаимодействием циклооктена, циклооктадиена и циклооктатетраена с алкил- и трихлорсиланами в присутствии $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в автоклаве.

лотисто-желтого цвета жидкости, температура кипения которых отличалась на 8–9°;

а) 118–121°/8 мм; n_D^{20} 1,5015, 23,4 г, и

б) 127–129°/8 мм; n_D^{20} 1,5200, 11,3 г.

Выход обеих фракций составил 57,5% теоретического количества. Элементарный анализ образца первой фракции:

Найдено %: С 66,91; Н 10,47; Si 21,91

$C_{14}H_{28}Si_2$. Вычислено %: С 67,11; Н 10,46; Si 22,42.

Предварительное кинетическое исследование гидрирования вещества на скелетном никелевом катализаторе при 25° и нормальном давлении [6] показало, что в этих условиях поглощается 2 моль-эквивалента водорода.

Строение ди-(триметилсилил)-циклооктатриена установлено сравнением его УФ- и ИК-спектров поглощения* с одноименными спектрами циклооктатриенов-1,3,6 и -1,3,5 [9] (рис. 1 и таблица), показавшим сходство спектров полученного соединения со спектрами триена-1,3,5, но не триена-1,3,6, а следовательно то, что полученное соединение является 7,8-ди-(триметилсилил)-циклооктатриеном-1,3,5 (рис. 1).

Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения: 1—циклооктатриена-1,3,6, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265, ϵ 2170; 2—циклооктатриена-1,3,5, очищенного через $AgNO_3$ -аддукт, $\lambda_{\text{макс.}}$ 265, ϵ 3600, $\lambda_{\text{мин.}}$ 225, ϵ 3190. Оба определены в циклогексане в качестве растворителя [9]; 3—ди-(триметилсилил)-циклооктатриена, $\lambda_{\text{макс.}}$ 300, $\epsilon_{\text{макс.}}$ 3751, $\lambda_{\text{мин.}}$ 239, ϵ 1825. Определен в *n*-гептане.

Анализ образца второй фракции был произведен через несколько дней после его перегонки и показал углерода на 1,15% меньше рассчитанного количества.

Найдено %: С 65,96; Н 10,24; Si 22,46.

Таблица 1

Сравнительная таблица ИК-спектров

Вещество	Полосы поглощения в μ							
	—	8,35	—	9,45	—	10,3 10,45	10,72	
	6,35	8,55	9,01	9,35	10,14	10,42	10,58	10,9
 -Si(CH ₃) ₃ -Si(CH ₃) ₃	6,35	8,58	~9,0	9,32	10,06	10,38	10,55	10,82

* УФ-спектр снят Н. Зарахани, ИК-спектр—Лопатыным в ИОХ АН СССР, которым автор выражает благодарность.

Очевидно, имело место поглощение кислорода воздуха веществом, как это установлено нами в случае диалкилциклооктатриенов [3].

Об этом более подробно мы надеемся сообщить в подготавливаемой для опубликования новой работе.

Институт органической химии
АН АрмССР .

Поступило 25 IX 1963

Л И Т Е Р А Т У Р А

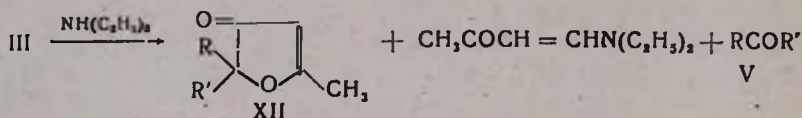
1. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepe, Lieb. Ann. **560**, 1 (1948).
2. В. Д. Азатян, ДАН СССР **98**, 403 (1954).
3. В. Д. Азатян, Материалы научной конференции институтов химии АН Азербайджанской, Армянской и Грузинской ССР, АН АрмССР, Ереван, 1962, 241.
4. В. Д. Азатян, Р. С. Гюли-Кевхян, ДАН АрмССР **20**, 81 (1951); Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 451 (1961).
5. P. D. George, M. Prober, J. R. Elliott, Chem. Rev. **1958**, 1065; Eaborn, Organosilicon Compounds. London, 1960; J. Shihara, W. F. Hoskyns, H. W. Post, J. Org. Chem. **26**, 4000 (1961).
6. В. Д. Азатян, Р. В. Гюли-Кевхян, Л. Д. Фрейдлин, Б. Д. Полковников, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 55 (1957).
7. R. M. Pike, P. M. McDonagh, J. Chem. Soc. **1963**, 2831.
8. R. M. Pike, P. M. McDonagh, J. Chem. Soc. **1963**, 4058.
9. A. C. Cope, F. A. Hochstein, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2515 (1950).

б. R и $R' =$ пентаметилен

Данные ИК-спектров подтверждают предполагаемое строение аминокетонов (VIII). Строение дигидрофуранонов (XII) доказано встречным синтезом и спектральным анализом [3]; при гидратации как диметилдиацетиленилкарбинола (XIII), так и диметилацетиленилкарбинола (XIV) выделен дигидрофуранон (XII, $R=R'=\text{CH}_3$).

Установлено, что увеличение продолжительности реакции понижает выходы соединений (VIII) и (XII). При дальнейшем увеличении продолжительности реакции они вовсе не образуются, вместо них получаются кислоты и низкокипящие амины, которые не исследовались.

Диацетиленовые гликоли (III) реагируют с диэтиламином, в противоположность диметиламину, таким образом, что наряду с дигидрофуранонами (XII) образуется и диэтиламинovinилметилкетон, который идентифицирован с известным образцом [2]. При этом выделены и охарактеризованы также соответствующие кетоны (V):



Приведенные данные показывают, что в случае диэтиламина реакция протекает, кроме указанной схемы, и по другому механизму, т. е. с первоначальным расщеплением гликоля до диацетиленового спирта и последующим присоединением по приведенному ранее механизму [1].

Экспериментальная часть

Взаимодействие тетраметилгексадииндиола с диметиламином. 20 г гликоля (III, $R=R'=\text{CH}_3$) [4] и 120 мл диметиламина (35%) нагревались в запаянной ампуле при 120° в течение 5 часов. Затем избыток амина удалялся, остаток подкислялся, нейтральные продукты экстрагировались эфиром и высушивались сульфатом магния. Выделено 7,2 г 2,5,5-триметил-4,5-дигидрофуранона-4 (XII, $R=R'=\text{CH}_3$), т. кип. $54\text{--}56^\circ/11 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 0,9887. M_{R_D} найдено 34,96; вычислено 33,51; $\nu \text{ см}^{-1}$ 1714, 1617, 1168, 1151; $\lambda_{\text{макс.}}$ 260 μ ($\epsilon=9731$).

Найдено %: C 66,54; H 7,66

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено %: C 66,66; H 7,92.

Остаток 3 г.

Водный раствор органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сернокислым магнием; после отгонки эфира получено 1,7 г аминокетона (VIII, $R=R'=\text{CH}_3$), т. кип. $100^\circ/11 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,9819. M_{R_D} найдено 48,82; вычислено 48,77; $\nu \text{ см}^{-1}$ 1711, 1636, 3468—3349.

Найдено %: N 8,18

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено %: N 8,18.

Пикрат. т. пл. $177\text{--}178^\circ$.

Найдено %: N 13,98
 $C_{15}H_{20}O_{10}N_4$. Вычислено %: N 14,00.

Взаимодействие бисциклогексилдиацетиленового гликоля с диметиламином. 20 г гликоля (III, $R=R'$ —пентаметилен) [4] нагревались в ампуле с 200 мл водного раствора диметиламина (35%) в течение 20 часов. После обычной обработки из нейтрального экстракта выделено: а. 5 г циклогексанона с т. кип. $42^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,4520.

Семикарбазон, т. пл. 168° [5].

б. 9 г дигидрофуранона (XII, $R=R'$ —пентаметилен), т. кип. $84^\circ/2$ мм; т. пл. 65° ; ν cm^{-1} 1716, 1616, 1175, 1132, 1065.

Найдено %: C 72,13; H 8,32
 $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 72,28; H 8,43.

Остаток 2 г.

Из экстракта органических оснований выделено около 1 г аминокетона (VIII, $R=R'$ —пентаметилен), т. кип. $120^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,0274. MR_D найдено 60,63; вычислено 60,54.

Найдено %: N 6,73
 $C_{12}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 6,63.

Взаимодействие тетраметилгексадииндиола с диэтиламином. Смесь 12 г гликоля (III, $R=R'=CH_3$) и 70 мл 25%-ного водного раствора диэтиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 10 часов; далее обрабатывалась аналогично вышеописанному. Из нейтральных продуктов выделено 1,2 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. $59-61^\circ/13$ мм; n_D^{20} 1,4610. Из основных продуктов выделено 4,1 г метилдиэтиламинovinилкетона, т. кип. $121-122^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,5338.

Пикрат, т. пл. 116° , что совпадает с литературными данными [2].

Взаимодействие бисциклогексилдиацетиленового гликоля с диэтиламином. Смесь 10 г гликоля (III, $R=R'$ —пентаметилен) и 100 мл 25%-ного водного раствора диэтиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 15 часов при 120° . После обработки выделено 2,3 г циклогексанона, т. кип. $42^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,4522, 2 г дигидрофуранона (XII, $R=R'$ —пентаметилен), т. кип. $90^\circ/5$ мм; т. пл. $64-65^\circ$ и 1,4 г метилэтиламинovinилкетона, т. кип. $113-114^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5340.

Пикрат, т. пл. 116° , что совпадает с литературными данными [2].

Гидратация диметилацетиленилкарбинола. К смеси 5 г карбинола (XIII) [6] и 30 мл 90%-ного метанола добавлено 1,2 г сернистой ртути. Смесь нагревалась при перемешивании и 40° в течение 10 часов. Основная часть метанола отогнана в слабом вакууме, остаток разбавлен водой, высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Выделено 2,6 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. $54-55^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4610, ν cm^{-1} 1708, 1610, 1156, 1134; $\lambda_{\text{макс}}$ 261 ($\epsilon = 9730$).

Гидратация диметилацетилэтинилкарбинола. Из 2 г карбинола (XIV) [7] в 15 мл 90%-ного метанола и 0,5 г сернокислой ртути при нагревании в течение 5 часов при 60° обычной обработкой получено 0,7 г дигидрофуранона (XII, $R=R'=CH_3$), т. кип. 61°/13 мм: n_D^{20} 1,4620.

Фураноны (XII) с 2,4-динитрофенилгидразоном кристаллических производных не дают.

В ы в о д ы

При взаимодействии водных растворов диметиламина с диацетиленовыми гликолями (III) основными продуктами реакции являются дигидрофураноны (XII). При взаимодействии с диэтиламином наряду с дигидрофураноном (XII) образуется метилдиэтиламинovinилкетон.

При гидратации диметилдиацетиленового спирта (XIII) и диметилацетилэтинилкарбинола (XIV) в водном растворе метанола в присутствии сернокислой ртути получают дигидрофураноны (XII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 IV 1964

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, ЖОрг.Х 1, 37 (1965).
2. С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 297 (1963).
3. С. Н. Eugster, K. Allner, R. E. Rosenkranz, Chimia 15, 516 (1961).
4. Ю. С. Залькинд, М. А. Айзикович, ЖОХ 7, 227 (1937).
5. Словарь орг. соединений 1. ИЛ, Москва, 1949, 597.
6. Б. Гусев, В. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1962, 1062.
7. N. A. Milas, J. T. Nolan, J. Am. Chem. Soc. 80, 5826 (1958).

Յ Ա Ն Կ

Հայկական ՍՍՌ-ի ԳԱ «Տեղեկագրի», ԲԳ XVII հատորի գեոտեղված հոդվածների

ԵԶ

ԸՆԳԻՏԱԿԱՆ և ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՔ

Վ. Վ. Աղատյան, Ա. Բ. Նալբանդյան, Ն. Թ. Սիրախբարյան—Պրոպիլենի հետ առու- մային թթվածնի և ջրածնի ռեակցիայի ուսումնասիրությունը	117
Ա. Հ. Ալշուքյան, Մ. Հ. Մանտիկյան, Ա. Մ. Հայկազյան—Դեհլորման խառը ազոթա- ցիոն կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: III: Pd-Au/SiO ₂ որպես ցիկլոհեքսանի դեհլորման կատալիզատոր	368
Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Հ. Հ. Չալրիկյան—Ամինների հետ հիդրոպերօք- սիդների ռեակցիաների կինետիկան: I: Կուլմուլի հիդրոպերօքսիդ—տրիէթանոլ- ամին ռեակցիայի կինետիկան	245
Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Հ. Հ. Չալրիկյան—Ամինների հետ հիդրոպերօք- սիդների ռեակցիաների կինետիկան: II: Կուլմուլի հիդրօքսիդի ազդեցությու- նը կուլմուլի հիդրոպերօքսիդ—տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագության վրա	355
Ն. Մ. Բեյլերյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Հ. Հ. Չալրիկյան—Ամինների հետ հիդրոպեր- օքսիդների ռեակցիաների կինետիկան: III: Կուլմուլի հիդրոպերօքսիդի հետ տրիէթանոլամինի ռեակցիայի մեխանիզմը	604
Ն. Մ. Բեյլերյան, Ֆ. Հ. Կարապետյան, Թ. Տ. Ղուկասյան—Պերօքսիդների մթնա- թթվի և ֆորմիատ-իոնի օքսիդացման հնարավորությունը մասին	7
Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Հ. Ներզիկյան—Հայն ջերմաստիճանային ինտերվալում K ₂ O— SiO ₂ սխտեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականության ուսումնասիրությունը	613
Կ. Ա. Կոստանյան, Կ. Ս. Սահակյան, Օ. Ղ. Գյուկյան—Նաթրիում-կալցիում-մագ- նեզիում-ալյումինատիկապային ապակիների խտությունը և էլեկտրահաղոր- դականությունը հալված վիճակում	367
Է. Ա. Հայկազյան—Անընդհատ նորացվող, հոսատառուն մեծության մակերես ունեցող պինդ էլեկտրոդ օսցիլլոգրաֆիական զոլյարօդրաֆիայում	477
Է. Ա. Հայկազյան, Ն. Մ. Առաքելյան, Ս. Ե. Խաբեկյան—Էլեկտրոդների բևեռացման վոլտամպեդմետրական չափումները հեղուկ ֆտորաջրածնի միջավայրում	131
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ա. Վ. Բաղդասարյան, Ա. Վ. Գևորգյան—Պոլիբրոպրենային կաու- չուկների մակրոմոլեկուլների լուսացրումը և հիդրօդինամիկական վարքը լուծույթներում: I: Նաթրիում KP-ի բենզոլային լուծույթների լուսացրումը և մածուցիկությունը	483
Հ. Հ. Չալրիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Թ. Տ. Ղուկասյան—Cu ²⁺ իոնների ներկայու- թյամբ ջրային լուծույթներում պերօուլֆատով ֆորմիատ-իոնի օքսիդաց- ման մեխանիզմը	14
Հ. Հ. Չալրիկյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Է. Ռ. Սարուխանյան—Բենզոլի պերօքսիդ-դի- էթիլումին ռեակցիայի արագության վրա լուծիչի ազդեցությունը	21
Վ. Գ. Պետրոսյան—Կաուչուկների էլեկտրական հաղորդականությունը	122
Լ. Ն. Սաղոյան—Նիկել-օքսիդային էլեկտրոդի աշխատանքի մեխանիզմի մասին	3
Լ. Ն. Սաղոյան—Անլամել կոտակիչի դրական էլեկտրոդի աղանդի մասային պա- րամետրերի ալյումինների ազդեցությունը էլեկտրոդի ուղղանկյուն էլեկտրա- կան հատկությունների վրա	473

Անօրգանական և ռադիոսիկ բիմբա

Ա. Ա. Արրահամյան, Ա. Ա. Քոչարյան — Ածխածնի, ջրածնի և ծծումբի միաժամանակյա միկրոսոսումը օրգանական միացություններում	301
Ա. Վ. Արրահամյան — Հալված, գերառեցված ապակենման և վերաբյուրեղացված բազալի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները VII: Ազոթթվի ազեոտրոպային լուծույթի միջոցով նրա ապակենման բազալտից նրա օքսիդների տալվածումը	262
Ա. Վ. Արրահամյան — Հալված, գերառեցված ապակենման և վերաբյուրեղացված բազալի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները IX: Խալալի ապակերազալտի 50%-անոց ազոտական թթվի լուծույթով տաքալվածման պրոցեսը	272
Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Դ. Գալստյան — Մի քանի ֆալտրոնների ազդեցությունը սիլիկահողի հիմնային լուծույթներից սառցովոլ ինը մոլեկուլ բյուրեղաջուր ունեցող նատրիումի մեթատրիկատի բյուրեղացման վրա	381
Հ. Գ. Բաբայան, Վ. Յ. Կարապետյան — Նատրիումի և կալիումի սիլիկատների ջրային լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները I: Կալիումի սիլիկատի ջրային լուծույթի էլեկտրահաղորդականությունը և մածուցիկությունը	29
Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Ս. Մուրադյան, Է. Բ. Հովհաննիսյան — Նատրիումի և կալիումի սիլիկատների լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները II: Նատրիումի սիլիկատի լուծույթների զոլորչիները առաձգականությունը	290
Հ. Գ. Բաբայան, Հ. Ն. Սարգսյան, Զ. Ա. Գյուլալյան — Նատրիումի մեթատրիկատի և նատրիումի ու կալիումի սիլիկատների կրկնաչի աղերը բյուրեղաձեռքառների լուծելիության ջերմության որոշումը	491
Դ. Ս. Գալստյան, Մ. Վ. Դարբինյան — Լուծույթներում սելեն (IV) և տելուր (IV) իոնների վիճակի մասին	501
Դ. Ս. Գալստյան, Մ. Վ. Դարբինյան — Մի քանի ուժեղ հիմնային անիոնիտների վրա ռենիումի և մոլբդենի սորբեցիայի համեմատական ուսումնասիրությունը	631
Մ. Վ. Դարբինյան, Ա. Հ. Դանիելյան — Մոլբդենի, Վոլֆրամի, վանադիումի և ռենիումի իոնափոխանակային բաժանումը I: Մոլբդենի և վոլֆրամի իոնափոխանակային բաժանումը	493
Գ. Ն. Դուրրավսկայան, Վ. Խ. Հովհաննիսյան — Ֆեռտի և ծծումբի միացությունների առաջումը և նրանց մի քանի ֆիզիկական հատկությունները	387
Վ. Մ. Թառայան, Ժ. Մ. Առստամյան — Սելենի և թելուրի հալման ջերմությունը երկաթի հիդրօքսիդի հետ III: Սելենի և թելուրի համառեղ հալման ջերմությունը	38
Վ. Մ. Թառայան, Ժ. Մ. Առստամյան — Սելենի, թելուրի և ոսկու որոշումը ոսկի պարունակող էլեկտրոլիտային լուծումներում	623
Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի ազոտական կոմպլեքսի բազալությունը հալման ջերմությունը V	46
Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան, Մ. Գ. Հեքիմյան — Ռենիում-առդանական կոմպլեքսային միացության բազալությունը հալման ջերմությունը V: Ռենիում-առդանական կոմպլեքսային միացության ուսումնասիրությունը ծծմբաթթվական լուծույթում	296
Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան, Ս. Ա. Ղազարյան — Նատրիումի հիդրոմեթատիկատների կլանման ինֆրակարմիր սպեկտրները	375
Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի — Հիմքի և ալյումինիումի օքսիդի համեմատական անցումը կարծր ֆալ կալիումական և նատրիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիկատիկման ժամանակ	636
Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Ա. Խանամիրյան, Բ. Ա. Տալիաշվիլի, Բ. Վ. Նիկողոսյան, Լ. Հ. Օլբրիկյան, Մ. Գ. Սաեփանյան — Նատրիում-կալիումական ալյումինատային լուծույթների սիլիկատիկման	283
Մ. Հ. Սարգսյան, Ս. Ս. Աղիյան — Մանր մեռադներ իոնների կլանումը գոլմիտի միջոցով I	393

Օրգանական Բիւիա

Ա. Գ. Աղբալյան, Շ. Տ. Սալյան, Պ. Օ. Մաղարյան, Ա. Հ. Նշանյան—Սուլֆոթթուների էսթերները: XIII: Ցիկլոհեքսանսուլֆոթթվի մի քանի ածանցյալներն սինթեզը	69
Ա. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — Նիտրիլիումի աղբեր կերամուսի հետեղծիկի մոխրաթթուների սինթեզում: II. 3,4-Դիհիդրոդիպիկոն-1-վալերիան-6-էնանտաթթուների էսթերների սինթեզը	441
Ա. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան—1-Մեթիլ-3,4-գիդրոդիպիկոնի մեթիլ էսթերի ակտիվությունը մասին: I: 1-Մեթիլ-3,4-գիդրոդիպիկոնի կանոնադրաբանականությունը	562
Ա. Վ. Առաքելյան, Լ. Հ. Ռազիզյան, Մ. Տ. Դանդյան—ա-Փոխարինված ծ-բրոմակտոն-γ-վալերիալալանոնների սինթեզը	173
Ն. Ա. Ռաբիյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Ռ. Գ. Հարությունյան, Ն. Ե. Հակոբյան, Հ. Լ. Սնգույան—Հետադոստոթյուններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագավառում: XXVI: Մի քանի α-(պ-ալիօքսիբենզիլ)-N-ալիլուկցինիլիդ-ներ	549
Լ. Վ. Դյուլբուդալյան, Վ. Ա. Դրիզոբյան, Գ. Վ. Դանդյան, Ռ. Պ. Հարությունյան — Բենզոդիպիկոնների նոր ածանցյալներ: II: Բենզո- [I]- և բենզո-[h]-իմնո-լինների γ-բլորալի- և γ-բլորակրոտիլ ածանցյալներ	237
Լ. Վ. Դյուլբուդալյան, Վ. Ա. Դրիզոբյան, Ա. Ա. Պողոսյան — 2,4-Խիլոլինդիոնի նոր ածանցյալներ: I: Մի քանի 3-(γ-բլորակրոտիլ)-2,4-դիօքսիդիպիկոնների սինթեզը	223
Վ. Վ. Դովաթյան — Հերբիցիդների սինթեզը: XII: Դիբլորալմիլամինի սինթեզը և հերբիցիդային հատկությունները	230
Վ. Վ. Դովաթյան, Թ. Օ. Չարյան — Հերբիցիդների սինթեզը: XI: Օ-Արօքսիտեպիլ-դիկոլաթթուների և նրանց մի քանի ածանցյալների սինթեզը	81
Վ. Վ. Դովաթյան, Թ. Օ. Չարյան — Երկհիմն կարբոնալան թթուների դի-կարբեթ-օքսիմիլիային էսթերները	651
Վ. Վ. Դովաթյան, Ջ. Ջ. Ջեռեջյան — Հերբիցիդների սինթեզը: X: α-էթիլ-(բլորմեթիլ)-α-պիլօքսիմիթթուների թիվային էսթերների սինթեզը	75
Հ. Տ. Սալյան, Է. Ս. Հովհաննիսյան, Է. Լ. Ասոյան — Դիսուլֆուրիդների փոխարկումները: I: Ալիլադիսուլֆուրիդների փոխարկումները հալոգեն և նիտրոսումբ պարունակող ֆենոլների և արոմատիկ մոխրների հետ	339
Ա. Գ. Թեբրյան, Ա. Ա. Կոզոգովսկայա, Գ. Տ. Թադեոսյան — Խնդուկ ածանցյալները: XII: 10-հարմիթթուհեռուակալալին	230
Ա. Գ. Թեբրյան, Ռ. Ռ. Սաֆրազեկյան, Ռ. Ս. Սուկասյան, Ժ. Գ. Հակոբյան, Գ. Տ. Թադեոսյան—Խնդուկ ածանցյալները: XIV: Հորախմինի առույդները	567
Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Թարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Մեթիլդիքսիկեառնի առաջին նպատակով վինիլացետիլենի հիդրատացումը միարժեք պղնձի ձմարաթթվալան լուծույթներով: I. Վինիլացետիլենի լուծելիությունը պղնձի ենթօքսիդի ձմարաթթվալան լուծույթներում	398
Ա. Հ. Հախազարյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան, Մ. Տ. Դանդյան — 1,6-Երկհեղապալված 3-բլոր-3-հեքսեն-1,6-դիկարբոնաթթուների սինթեզ	656
Ա. Հ. Հախազարյան, Գ. Մ. Շահնազարյան, Վ. Ա. Հախումյան, Մ. Տ. Դանդյան — Դիպիկոնների սինթեզը և փոխարկումները: I: 1,6-Երկհեղապալված 3-հեքսան-1,6-դիկարբոնաթթուների դիպիկոնների սինթեզ	660
Ա. Մ. Հակոբյան, Վ. Ս. Ասլամազյան, Ի. Մ. Ռոստոմյան — Դիվինիլացետիլենի և նրա հալոգենային ածանցյալների քիմիան: XVI: Պոլիտեարաբլորհեքսաբիենի կառուցվածքի և նրա մի քանի ածանցյալների մասին	53
Հ. Ա. Հարոյան — Մի քանի օ-ալիօքսիբրոմբենզոլների քլորմեթիլում	532
Հ. Ա. Հարոյան, Լ. Վ. Խաժակյան, Ա. Վ. Հարությունյան, Գ. Լ. Գրիզոբյան—օ-Իդո-պրոպիլօքսիդի մեթիլէթերների առումով քլորմեթիլման մասին	176
Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Խ. Խաչատրյան—Բենզոդիպիկոնի ածանցյալները: XI: 2-Մեթիլ-5-մեթիլօքսիբենզոդիպիկոնի ալիլալ պարունակող մի քանի մոխրների էթիլեն-դիմոխրների սինթեզ	212

Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Պ. Բոյադյան—Մի քանի ամիսների, ամիսօրացիների և զուանի- գինի ածանցյալների սինթեզ	513
Վ. Գ. Մանուսայան, Ա. Մ. Զյակուն, Ա. Վ. Զովիլից, Յու. Մ. Վարդավազի—Մաս- նագիտական մեթոդի կիրառումը ամինաթթուների և կարճ պեպտիդների ածանցյալների ուսումնասիրության համար: II: N-Ացիլպեպտիդների էթիլ- էթերների մասն-սպեկտրոսկոպիկ անալիզը	143
Վ. Գ. Մանուսայան, Յու. Մ. Վարդավազի—Մասնագիտական մեթոդի կիրառումը ամինաթթուների և կարճ պեպտիդների ածանցյալների ուսումնասիրության համար: I: Ամինաթթուները նրանց էթերների N-ացիլածանցյալների մասն- ագիտական բնույթը պիկետիլիզացիայի և հնարավորությունների ու- սումնասիրությանը	137
Վ. Գ. Մանուսայան, Յու. Մ. Վարդավազի—Մասնագիտական մեթոդի կիրառու- մը ամինաթթուների և կարճ պեպտիդների ածանցյալների ուսումնասիրու- թյան համար: III: Ամինապեպտիդների մասն-սպեկտրոսկոպիկ ուսումնա- սիրությանը	156
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ք. Բաբայան—Ամինների միացումը բուտադիենին	517
Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ալեքսյան, Է. Գ. Դարբինյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXI. Բ-Ալիլի սեպակալված գերիլիկետոնների ազդեցության պոլիմերացման ուսումնա- սիրությանը	412
Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուլյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXIX: Ալիլատիկ վինիլէթիլիկաբ- րինոլների ազդեցության պոլիմերացումը	319
Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուլյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXX: Վինիլէթիլիկաբրինոլ- ների էթերների և էթերների ազդեցության պոլիմերացումը	329
Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մուլյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ պոլիմերացման և հա- մատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXII: Դիմեթիլվինիլէթիլիկաբրինոլի և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությանը	522
Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Է. Յ. Գևորգյան, Ա. Ա. Զովարյան—Հետազոտու- թյուններ ցիկլիկ պոլիմերացման և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXII. Դիվինիլպոլիմերների և մի քանի վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությանը	429
Ս. Գ. Մացոյան, Գ. Մ. Պոդոյան, Գ. Հ. Ժամկոյան—Գիլիկ և համատեղ պոլիմե- րացումը XXVIII: Դիվինիլ- և դիմեթիլվինիլ մի քանի N-սեպակալված ածանցյալների սինթեզը և ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությանը	62
Ս. Գ. Մացոյան, Ալբ. Ա. Սահակյան—Հետազոտություններ ցիկլիկ և համատեղ պո- լիմերացման բնագավառում: XXXIV: Արոմատիկ վինիլէթիլիկաբրինոլների պոլիմերացման ուսումնասիրությանը	676
Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան—Զհագեցած ազդեցության պարունակող էթերների սեպակալվածությունը: II: Բուտին-2-իլ ազդեցող պարունակող էթերների 1,4-հեղջ- ման սեպակալված հետազոտությանը	306
Գ. Մ. Մկրյան, Շ. Լ. Մնջոյան, Ս. Մ. Գառապալյան—Հետազոտություններ ազդեցու- նային շարքի միացությունների բնագավառում: IV: Ալկոհոլանների ազդե- ցության վինիլազդեցությունների սպիրտների միացման սեպակալված մասին	643
Ա. Լ. Մնջոյան, Ն. Մ. Իսկանյան—Ձուրանի ածանցյալները: XXXI: Ծ-Ալիլիմե- րական մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների հիդրազիդները և սեպակալված հիդ- րազիդները	431
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Հ. Կալդրիկյան, Ք. Ռ. Հովսեփյան, Հ. Շ. Արշակ- յան—Մի քանի 4-(1,2,4-տրիազոլիլ)-, 2-(4-մեթիլ-5-կարբէթօքսիթիազոլիլ)- և 2-(6-մեթօքսիբենզոթիազոլիլ)-ամիդների սինթեզը	204
Ա. Լ. Մնջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Լ. Պ. Սոլովյով, Ա. Բ. Կալայյան—Ձուրանի ածանցյալները: XXX: Տեպակալված α-ցլանֆուրանների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները	59

Ն. Լ. Մեջոյան, Գ. Մ. Պողոսյան — Ամենների ածանցյալների սինթեզը: XV: Մի բանի անգագալված կարբամիլաթթուների պոլիմերիկանային զլիեոլներ էոթերներ	314
Գ. Մ. Շահնազարյան, Ա. Հ. Հայնազարյան, Ս. Ս. Ոսկանյան, Մ. Ջ. Դանդանյան — Տեղակալված Դ-բուսերալալտոն-Դ-կարբոնաթթուների փոխազդեցությանը դեցիանդիմարդի հեռ	556
Ս. Ա. Վարդանյան, Ա. Գ. Վարդանյան — 4-Մեթոքսի-պ-սերֆենիլի սինթեզը	428
Ս. Շ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան — Դիմիթրիադինի միացումը ալցատիկնային սպիրտներին	191
Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LI: Ամինների միացումը դեպիլիամինամիթիլվինիլացետիլեններին	407
Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LII: Ալցետիկեն-ալլեն-կոմուլենային վերախմբավորում՝ մեթիլեթիլվինիլեթիլ-նիլթրոմեթանում ամիններով ջրոթի նուկլեոֆիլային անգագալված ժամանակ	505
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան — Ալցետիկենի քիմիան: I: α-Գլուրմեթիլեթերների միացումը անտրամեթիլբուտանդիոլ-1,4-ին և սառցված նյութերի մի բանի փոխազդեցությունը	665
Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Ս. Հ. Մելքոնյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: XLVIII: Քլորմեթիլեթերների միացման կարգը իզոպրոպիլացետիլենին և սառցված ալկոքսիթրոպիլենի մի բանի փոխազդեցությունը	184
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան, Լ. Գ. Գրիգորյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LV: 2,2-Դիալկիլ-5-բրոմանտրանիդրոպրան-4-ոնների սինթեզը և փոխազդեցությունը	688
Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան, Ա. Ս. Նորավյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: XLIX: 2-Գրոպիլ- և 2-մեթիլ-3-էթիլ-4-վինիլեթիլնիտրատիդրոպրան-4-ոնների մի բանի փոխազդեցությունը	196
Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Լ. Հ. Ավետյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: XLVII: Մեթիլեթիլվինիլեթիլնիկալբերինոլի, մեթիլեթիլվինիլեթիլնիլթրոմեթանի և 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինի հիդրոքլորումը	164
Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորավյան, Վ. Ն. Ժամագործյան — Մծումբյ, ադոտեթթվածին պարունակող վեցանգամանի հետերոցիկլերի փոխադարձ փոխազդեցությունը	436
Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շադբաբյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: XLVI: Դիհիդրոպիրանային օդակ պարունակող վինիլացետիլենային նոր սպիրտների սինթեզը և փոխազդեցությունը	96
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Փիրեյան, Լ. Հ. Ավետյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LIV: Ֆորմալդեհիդի և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների փոխազդեցությանը կատոնիանների ներկայությամբ	672
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — Վինիլացետիլենի քիմիան: LVII: Երբեքային վինիլեթիլնիկալբերինոլների դեհիդրատացումը կատոնիանների ներկայությամբ	513

Քիմիական օբեկտներ

Ա. Հ. Ալլուջյան, Ա. Ա. Գյուլգադյան, Ռ. Հ. Բաղդանյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Արիկյան — Մվաբանցի երկաթ-օլիգինիաային հանքաքարի մագնիսական զրոմամբ հարստացումից սառցված պոչերի քիմիական վերամշակումը: I: Ալաթթվում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը	877
Մ. Լ. Նալկոպոսյան — Պղինձի երկաթով $CuCl_2$ լուծույթներից ցեմենտացնելու պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրությունը	447
Ա. Ս. Հակոբյան, Ռ. Խ. Բոստանցյան — Հիդրոլիզատից քաղաթաթթվի էքստրակցումը	693
Ա. Ս. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ս. Պ. Էքմեկյան, Գ. Մ. Բեյլաևա — Պոլիվինիլսպիրտի ներդրումը	103
Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան — Կերակրի ադի կոմպլեքսային մշակում: I: Կերակրի ադի կոմպլեքսային մշակման նոր սխեմա	573

2. Գ. Սայադյան, Կ. Ս. Գոշարյան, Ա. Հ. Ազիզյան, Ժ. Ա. Ղազարյան — Պոլիվինիլ-
ֆլորամայլեթիլալի ստացումը պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայից:
11: Պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիայի հիդրոլիզի պայմանների ազդե-
ցությունը պոլիվինիլֆլորամայլեթիլալի որակի վրա 696

Կարճ հաղորդումներ

- Ա. Ա. Աբրահամյան, Մ. Ա. Բալյան — CO_2O_4 որակաւորման կատալիզատոր օրգանա-
կան միացություններում ածխածնի և ջրածնի որոշման ժամանակ 591
Վ. Դ. Ազատյան — Դի-(տերթիլիլ)-ցիկլոօկտատրիենի սինթեզը 706
Ս. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան — Ց-Ցիանյայրիանաթթվի ստացման լաբորա-
տորիական եղանակ 107
Գ. Տ. Թադևոսյան, Ա. Դ. Թերզյան, Ա. Պ. Էքմեկչյան — Բ-(2-Մեթիլ-4-կարբոքսիլի-
նոլիլ-3)-պրոպիլոնաթթվի տեղակալված հիդրադեղները 236
Լ. Ա. Հակոբյան, Մ. Գ. Ավետյան, Ս. Դ. Մացոյան — Վինիլեթիլհարինոլների դի-
ցիդիալային եթերների սինթեզը 703
Ա. Լ. Մեջոյան, Վ. Հ. Մեցականյան, Ի. Ս. Նդիագարյան — Goebelia alopecuroides
բույսի ալկալոիդների մասին 346
Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Վ. Օզանովա, Շ. Հ. Բադանյան — Ամինների փոխազդեցու-
թյունը դիսցետալինային գլիկոլների հետ 706
Տ. Վ. Գրմայան, Ռ. Կ. Պողոսյան — Պալյար և ոչ պալյար հեղուկ հալելանյութերի ազ-
դեցությունը հեքսագիկանոլ-1-ի միաշերտի միջով ջրի գոլորշիացման դան-
դաղեցման վրա 587

Նամակներ խմբագրւթյանը

- Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Դ. Դրիգորյան, Վ. Ն. Ժամագործյան — Վինիլացետալինային
սպիրտների և նրանց եթերների օքսիդացումը պերհիդրոլով քաղախաթթվա-
յին լուծույթում 348
Դ. Ա. Զուխաջյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Տ. Շ. Միքրանյան, Ն. Դ. Կարապետյան — Աղետալ-
դենիդի համատեղ պոլիմերները 466

Խորհրդակ

- Վ. Դ. Ազատյանի 60-ամյակի կապակցությամբ 467
Վ. Դ. Ազատյան — Ա. Դ. Պետրով (նեկրոլոգ) 330
Դ. Ա. Մեյնիկյան — Խորհրդակցությունը նվիրված բժշատեբունին և նրա կլինիկական
օգտագործման փորձին 111

Քննադատություն և բիբլիոգրաֆիա

- Հ. Հ. Զալբիկյան — Հիդալոգիկատալիզ մենագրությունը դրախտականի մասին . . . 462
Ս. Հ. Վարդանյան — Հիդալոգիկատալիզ գրքի մասին 467

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

опубликованных в XVII томе „Известий АН АрмССР, ХН“

Стр.

Общая и физическая химия

<i>В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Н. Т. Силахтарян</i> — Исследование реакции атомарного кислорода и водорода с пропиленом	117
<i>Э. А. Айказян</i> — Твердый электрод с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины в осциллографической полярографии	477
<i>Э. А. Айказян, Н. М. Аракелян, С. Е. Исабекян</i> — Вольтамперметрические измерения поляризации электродов в среде жидкого фтористого водорода	131
<i>А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования. III. Pd—Au/SiO ₂ как катализатор дегидрирования циклогексана	368
<i>Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян</i> — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. I. Реакция гидроперекиси кумола с триэтанол-ампном	245
<i>Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян</i> — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. II. Влияние едкого кали на скорость реакции гидроперекиси кумола—триэтанол-амин	255
<i>Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян</i> — Кинетика реакций аминов с гидроперекисями. III. Механизм реакции гидроперекиси кумола с триэтанол-аминном	604
<i>Н. М. Бейлерян, Ф. А. Карапетян, Т. Т. Гукасян</i> — О возможности окисления муравьиной кислоты и формиат-иона перекисями	7
<i>К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян</i> — Исследование электропроводности стекол системы K ₂ O—SiO ₂ в широком температурном интервале	613
<i>К. А. Костанян, К. С. Саакян, О. К. Гевкчян</i> — Плотность и электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии	357
<i>Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян</i> — Светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе. I. Светорассеяние и вязкость бензольных растворов наирита КР	483
<i>В. П. Петросян</i> — Электрическая проводимость каучуков	122
<i>Л. Н. Сагоян</i> — О механизме работы окисно-никелевого электрода	3
<i>Л. Н. Сагоян</i> — Влияние условий приготовления активной массы положительного электрода безламельного аккумулятора на его начальные электрические характеристики	473
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян</i> — Механизм окисления формиат-иона персульфатом в водных растворах в присутствии ионов Cu ²⁺	14
<i>О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян</i> — Влияние растворителя на скорость реакции перекиси бензонла с диэтиламином	21

Неорганическая и аналитическая химия

А. А. Абрамян, А. А. Кочарян — Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях	301
А. В. Абрамян — Физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальта. VIII. Выщелачивание стеклобазальта азотропным раствором соляной кислоты	262
А. В. Абрамян — Физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальта. IX. Выщелачивание халаджского стеклобазальта 5%-ным раствором азотной кислоты	272
Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян — Влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов	381
Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян — Физико-химические свойства водных растворов силикатов натрия и калия. I. Электропроводность и вязкость водных растворов силиката калия	29
Г. Г. Бабаян, С. С. Мурадян, Э. Б. Оганесян — Физико-химические свойства растворов силикатов натрия и калия. II. Упругость паров растворов силиката натрия	290
Г. Г. Бабаян, Г. Н. Сарксян, Дж. А. Гедакян — Определение теплот растворения кристаллогидратов метасиликатов натрия и двойных солей на основе силикатов натрия и калия	491
Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян — О состоянии ионов селена (IV) и теллура (IV) в растворах	501
Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян — Сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах	631
М. В. Дарбинян, А. А. Даниелян — Ионнообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения. I. Ионнообменное разделение молибдена и вольфрама	495
Г. Н. Дубровская, В. Х. Оганесян — Получение и некоторые физические свойства соединений титана с серой	387
М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. А. Газарян — Инфракрасные спектры поглощения гидрометасиликатов натрия	375
М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили — Сравнительный переход щелочи и глинозема в твердую фазу при обескремнивании калиевых и натриевых алюминатных растворов	636
М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирян, Б. А. Талиашвили, Б. В. Никогосян, Л. Г. Олобикян, М. Г. Степанян — Обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов	283
М. А. Саркисян, С. С. Алиян — Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. I.	353
В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян — Соосаждение селена и теллура с гидроксидом железа. III. Совместное соосаждение и осаждение селена и теллура	38
В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян — Определение селена, теллура и золота в золотосодержащих электролитных шламах	623
В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения. IV	46
В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения. V. Исследование рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе	296

Органическая химия

С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян, П. О. Магакян, А. О. Нишанян — Эфиры сульфокислот. XIII. Синтез некоторых производных циклогексансульфокислот	69
---	----

С. Г. Азбалин, Л. А. Нерсисян — Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот. II. Синтез эфиров 3,4-дигидронзохинолин-1-валериановой и -энантовой кислот	441
С. Г. Азбалин, Л. А. Нерсисян — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидронзохинолина. I. Конденсация 1-метил-3,4-дигидронзохинолина с альдегидами	562
А. Н. Акопян, В. С. Асламизян, И. М. Ростомян — Химия дивинилацетилена и его галоидопроизводных. XVI. О строении политетрахлоргексатрена и некоторых его реакций	55
С. В. Аракелян, Л. Г. Рашидян, М. Т. Дангян — Синтез α -замещенных γ -бром-меркур- γ -валеролактонов	173
А. А. Ароян — Хлорметилирование некоторых <i>o</i> -алкоксибромбензолов	532
А. А. Ароян, С. П. Кочарян — Синтез некоторых аминов, амидоксимов и производных гуанидина	543
А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Г. Л. Григорян — Об аномальном хлорметилировании метилового эфира <i>o</i> -изопропоксibenзойной кислоты	176
А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян — Производные бензофурана. XI. Синтез некоторых аминов и этилендиаминов, содержащих 2-метил-5-метоксибензофуриловый радикал	212
А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Т. Дангян — Синтез 1,6-дизамещенных 3-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот	656
А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, В. А. Ахумян, М. Т. Дангян — Синтез и превращения дилактонов. I. Получение дилактонов 1,6-дизамещенных 3-оксогександикарбоновых-1,6 кислот	660
Н. А. Бабиан, В. А. Мнацаканян, Р. Г. Арутюнян, Н. Е. Акопян, О. Л. Миджоян — Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот. XXVI. Некоторые α -(<i>p</i> -алкоксибензил)- <i>N</i> -алкилсукцинимиды	549
С. А. Варданян, А. Г. Варданян — Синтез 4-метокси- <i>p</i> -терфенила	428
С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян — Присоединение диметил-амина к ацетиленовым спиртам	191
С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян — Химия винилацетилена. LI. Присоединение аминов к диалкиламинометилвинилацетиленам	407
С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян — Химия винилацетилена. LII. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при нуклеофильном замещении хлора в метилэтилвинилэтинилхлорметане аминами	505
С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян — Химия винилацетилена. LV. Синтез и превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-онов	682
С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Нораян — Химия винилацетилена. XLIX. Некоторые превращения 2-пропил- и 2-метил-2-этил-4-винилэтинил-тетрагидропиран-4-олов	196
С. А. Вартамян, Г. А. Мусиханян, Л. О. Аветян — Химия винилацетилена. XLVII. Гидрохлорирование метилэтилвинилэтинилкарбинола, метилэтилвинилэтинилхлорметана и 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина	164
С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян — Взаимные превращения шестичленных гетероциклов, содержащих серу, азот и кислород	436
С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян — Химия винилацетилена. LIV. Взаимодействие формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами в присутствии катионитов	672
С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян — Химия винилацетилена. LVII. Дегидратация третичных винилэтинилкарбинолов в присутствии катионитов	513
С. А. Вартамян, А. О. Тосунян — Химия ацетилена. I. Присоединение α -хлорметилловых эфиров к тетраметилбутидиолу-1,4 и некоторые превращения полученных продуктов	665

- С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян — Химия винилацетилена. XLVIII. Порядок присоединения хлорметилловых эфиров к изопропенилацетилену и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов . . . 184
- С. А. Вартанян, Ш. Л. Шагбатын — Химия винилацетилена. XLVI. Синтез и превращения новых винилацетиленовых спиртов с дигидропирановым кольцом . . . 95
- Л. В. Гюльбудагян, В. А. Григорян, Г. В. Дангян, Р. П. Арутюнян — Новые производные бензохинолинов. II. γ -Хлораллиловые и γ -хлоркритиловые производные бензо-[f]- и бензо-[h]-хинолинов . . . 227
- Л. В. Гюльбудагян, В. А. Григорян, А. А. Погосян — Новые производные 2,4-хинолиндиола. I. Синтез некоторых 3-(γ -хлоркритил)-2,4-хинолиндиола . . . 223
- В. В. Довлатян — Синтез гербицидов. XII. Синтез и гербицидные свойства ди-хлоральмеламина . . . 226
- В. В. Довлатян, З. З. Джереджян — Синтез гербицидов. X. Синтез этиловых эфиров α -этил-(хлорметил)- α -ацилосиметоксиметилацетоуксусных кислот . . . 75
- В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян — Синтез гербицидов. XI. Синтез O'-ароксиацетилгликолевых кислот и их некоторых производных . . . 81
- В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян — Ди-карбэтоксиметиловые эфиры двусосновых карбоновых кислот . . . 651
- Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Э. Л. Асоян — Превращения дисульфохлоридов. I. Взаимодействие алкандисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галонд и нитрогруппу . . . 339
- Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова — Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон сернокислыми растворами закиси меди. I. О растворимости винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди . . . 396
- В. Г. Манусаджян, Я. М. Варшавский — Применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов. I. Изучение возможности идентификации аминокислот по характерным пикам в масс-спектрах эфиров их N-ацильных производных . . . 137
- В. Г. Манусаджян, Я. М. Варшавский — Применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов. III. Масс-спектрометрическое изучение аминокислот . . . 156
- В. Г. Манусаджян, А. М. Зякун, А. В. Чувилин, Я. М. Варшавский — Применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов. II. Масс-спектрометрический анализ этиловых эфиров N-ацилпептидов . . . 143
- Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян — Присоединение аминов к бутадиеву . . . 517
- С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXI. Изучение радикальной полимеризации β -алкиламещенных дивинилкетон . . . 412
- С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян, А. А. Чолакян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXII. Изучение совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с некоторыми виниловыми мономерами . . . 420
- С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXIX. Радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов . . . 319
- С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXX. Радикальная полимеризация простых и сложных эфиров винилэтинилкарбинолов . . . 329
- С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXIII. Изучение совместной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола с виниловыми мономерами . . . 522

<i>С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян</i> — Циклическая полимеризация и сополимеризация. XXVIII. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметаллил-амина	62
<i>С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXIV. Изучение полимеризации ароматических винилэтинилкарбинолов	676
<i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян</i> — Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. II. Исследование реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом	306
<i>Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян</i> — Исследования в области соединений ацетиленового ряда. IV. О реакции присоединения спиртов к винилацетилену действием алкоголятов	643
<i>А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Кладришян, Т. Р. Овсепян, Р. Ш. Аршакян</i> — Синтез некоторых 4-(1,2,4-триазолил)-, 2-(4-метил-5-карбэтоксиназолил)- и 2-(6-метоксibenзотриазолил)-амидов	204
<i>А. Л. Мнджоян, Н. М. Диванян</i> — Производные фурана. XXXI. Гидразиды и замещенные гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот	431
<i>А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Л. П. Соломина, А. Е. Калайджян</i> — Производные фурана. XXX. Синтез и некоторые превращения замещенных ацианфуранов	89
<i>О. Л. Мнджоян, Г. М. Погосян</i> — Синтез производных аминов. XV. Некоторые алкилендиоловые эфиры замещенных карбаминных кислот	314
<i>А. Г. Терзян, А. А. Когодовская, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XIII. 10-Карбметоксирутэкарпин	230
<i>А. Г. Терзян, Р. Р. Сафразбекян, Р. С. Сукасян, Ж. Г. Акопян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XIV. Аналоги гориамина	567
<i>Г. М. Шахназарян, А. А. Ахназарян, С. М. Восканян, М. Т. Дангян</i> — Взаимодействие α -замещенных γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот с дициандиамином	556

Химическая технология

<i>А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян</i> — Экстрагирование уксусной кислоты из гидролизата	693
<i>А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Эмекджян, Г. М. Беляева</i> — Нитрование поливинилового спирта	103
<i>А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, Б. О. Будагян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян</i> — Химическая переработка хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. I. Изучение растворимости хвостов в соляной кислоте	577
<i>М. Л. Епископосян</i> — Изучение кинетики процесса цементации меди железом из растворов CuCl_2	447
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. I. Новая схема комплексной переработки поваренной соли	573
<i>А. Г. Саядян, К. С. Кочарян, А. Г. Азизян, Ж. А. Казарян</i> — Получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата. II. Влияние условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата на качество поливинилформальэтилаля	699

Краткие сообщения

<i>А. А. Абрамян, М. А. Балян</i> — Co_2O_3 как катализатор сжигания при определении углерода и водорода в органических соединениях	591
---	-----

<i>С. Г. Азбалаян, Л. А. Нерсисян</i> — Лабораторный метод получения δ -цианвалериановой кислоты и ее эфиров	107
<i>В. Д. Азатян</i> — Синтез ди- (трисилил)-циклооктатриена	706
<i>Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян</i> — Синтез глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов	703
<i>С. А. Вартамян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян</i> — Взаимодействие аминов с диацетиленовыми гликолями	709
<i>Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян</i> — Влияние примесей полярных и неполярных жидкостей на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола	587
<i>А. Л. Мнджоян, В. А. Мнацаканян, И. С. Егиазарян</i> — Об алкалоидах гебелии лисохвостой	345
<i>Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян</i> — Замещенные гидразиды β -(2-метил-4-карбоксихинолил-3)-пропионовой кислоты	235

Письма в редакцию

<i>С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян</i> — Окисление винилацетиленовых спиртов и их простых эфиров с помощью пергидроля в растворе уксусной кислоты	348
<i>Г. А. Чухаджян, С. М. Восканян, Т. Ш. Мигранян, Н. Г. Карапетян</i> — Сополимеры ацетальдегида	466

Хроника

К 60-летию со дня рождения <i>В. Д. Азатяна</i>	407
<i>В. Д. Азатян</i> — <i>А. Д. Петров</i> (некролог)	350
<i>Г. А. Медникий</i> — Сопещение, посвященное препарату кватернов и опыту его клинического применения	111

Критика и библиография

<i>С. А. Вартамян</i> — О книге „Купрокатализ“	457
<i>О. А. Чалтыкян</i> — О рецензии <i>С. Вартамяна</i> на монографию „Купрокатализ“	462

ՀԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ՑԱՆԿ

Արաճեցան Ա. Ա., Բալյան Մ. Ա., CO_2O_4 որ-
պես այրման կատալիզատոր օրգանական
միացություններում թթվածնի և ջրածնի
օրոշման ժամանակ — 591:

— Քոչարյան Ա. Ա., ածխածնի, ջրածնի և
ծծումբի միաժամանակյա միկրոորոշումը
օրգանական միացություններում — 301:

Արաճեցան Ա. Վ., հալված, գերսառեցված
ապակենման և վերաբյուրեղացված բա-
զալտի ֆիզիկա-քիմիական հատկությու-
նները, VII, աղաթթվի ազոտորոպային լու-
ծույթի միջոցով ապակենման բազալտից
օքսիդների տարավազումը — 262; IX, հա-
լաչի ապակեբազալտի 50% -անոց ազոտա-
կան թթվի լուծույթով տարավազման պրո-
ցեսը — 272:

Ազատյան Վ. Դ., Պետրով (Նեկրոլոգ) — 350; դի-
(տրիսիլի) -ցիկլոսիկատրիենի սինթեզը —
706:

Ազատյան Վ. Վ., Նալբանդյան Ա. Բ., Սիլիս-
տայան Ն. Խ., Պրոպիլենի հետ առումային
թթվածնի և ջրածնի ռեակցիայի ուսում-
նասիրությունը — 117:

Ազիզյան Ա. Հ., տե՛ս Սալադյան Հ. Գ.

Ալշույան Ա. Հ., Գյուլգադյան Ա. Ա., Բուլաղ-
յան Բ. Հ., Մեսրոպյան Կ. Գ., Աշիկյան
Մ. Ա., Սվարանցի երկաթ-օլիվինիտային
հանքաքարի մագնիսական զտմամբ հարս-
տացումից ստացված պոլմերի քիմիական
վերամշակումը, I, աղաթթվում պոլմերի լու-
ծելիության ուսումնասիրությունը — 577:

— Մանտիկյան Մ. Հ., Հայկազյան Ա. Մ.,
դեհիդրման խառը ադսորբցիոն կատալի-
զատորների ուսումնասիրությունը, III,
 $\text{Pd}-\text{Au}/\text{SiO}_2$ որպես ցիկլոհեքսանի դե-
հիդրման կատալիզատոր — 368:

Աղաբաբյան Ռ. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Աղբալյան Ս. Գ., Նալբանդյան Հ. Ս., Մաղաֆյան
Պ. Օ., Նալբանդյան Ա. Հ., սուլֆոթթվածների էս-
թերները, XIII, ցիկլոհեքսանսուլֆոթթվի
մի քանի ածանցյալների սինթեզը — 69:

— Նեոսիսյան Լ. Ա., ծ-ցիսսովալերիանաթթվի

ստացման լաբորատորիական եղանակ — 107:
նիտրիլիումի աղերի կերամումը հե-
տերոցիկլիկ ամինաթթուների սինթեզում,
II, 3,4-դիհիդրոդոխինոլին-1-վալերիանա-
և-էնանտաթթուների էսթերների սինթեզը —
441; 1-մեթիլ-3,4-դիհիդրոդոխինոլինի
մեթիլ խմբի ակտիվության մասին, I, 1-
մեթիլ-3,4-դիհիդրոդոխինոլինի կոնդեն-
սումը ալդեհիդների հետ — 562:

Աշիկյան Մ. Ա., տե՛ս Ալշույան Ա. Հ.

Ապիյան Ս. Ս., տե՛ս Սարգսյան Մ. Հ.

Առաքեղյան Ն. Մ., տե՛ս Հայկազյան Է. Ա.

Առաքեղյան Ս. Վ., Ռաշիդյան Լ. Հ., Դանդյան

Մ. Տ., ա-գլոսարիչված ծերոմմեթիլոլ-7-
-վալերալակտոնների սինթեզը — 173:

Սոստայան ժ. Մ., տե՛ս Բառայան Վ. Մ.

Ասլամազյան Վ. Ս., տե՛ս Հակոբյան Ա. Մ.

Ասոյան Է. Լ., տե՛ս Նսալյան, Հ. Տ.

Ավետյան Լ. Հ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Ավետյան Մ. Գ., տե՛ս Հակոբյան Լ. Ա. և Մա-
ցոյան Ս. Գ.

Աբշադյան Հ. Շ., տե՛ս Մնջոյան Ա. Լ.

Բաբայան Ա. Թ., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Թ.

Բաբայան Հ. Գ., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.

Բաբայան Հ. Գ., Դաւթյան Վ. Դ., մի քանի
ֆակտորների ազդեցությունը սիլիկահողի
հիմնային լուծույթներից ստացվող ինը
մոլեկուլ բյուրեղաչափ ունեցող նատրիումի
մեթաքսիլիկատի բյուրեղացման վրա — 381:

— Կառապետյան Վ. Յ., նատրիումի և կա-
լիումի սիլիկատների ջրային լուծույթների
ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները, I,
կալիումի սիլիկատի ջրային լուծույթի
էլեկտրահաղորդականությունը և մածուցի-
կությունը — 29:

— Մուրադյան Ս. Ս., Հովհաննիսյան Է. Բ.,
նատրիումի և կալիումի սիլիկատների
լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկու-
թյունները, II, նատրիումի սիլիկատի լու-
ծույթների զուրչիների առաձգականությու-
նը — 290:

— Սարգսյան Հ. Ն., Գյուղադյան Զ. Ա., նատ-

բրումի մետաֆիզիկատի և նաորիումի ու բրումի սիլիկատների կրկնակի աղբեր բյուրեղահիդրատների լուծելիության չեք-մասիան որոշումը — 491:

Քարիյան Ն. Ա., Մեռացականյան Վ. Հ., Հաբու-բյունյան Ռ. Գ., Հակոբյան Ն. Ե., Մեջնյան Հ. Լ., Հետազոտություններ, երկհիմն կար-բոնաթթվաների ածանցյալների բնագավա-ռում, XXVI, մի քանի Գ- (պ-ալկոբսիթեն-զիլ) - N-արիլսուլֆոնիմիդները — 549:

Քաղանյան Շ. Հ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Քալյան Մ. Ա., տե՛ս Աբրահամյան Ա. Ա.

Քաղղասարյան Ռ. Վ., տե՛ս Մելքոնյան Լ. Դ.

Քևլյան Գ. Մ., տե՛ս Հակոբյան Հ. Ե.

Քևլերյան Ն. Մ. տե՛ս Զալթիկյան Հ. Հ.

Քելլերյան Ն. Մ., Գրիգորյան Ս. Կ., Զալթիկ-յան Հ. Հ., ամփոփումի հետ հիդրոպերօքսիդ-ների ռեակցիաների կինետիկան, I, կոմպլի-հիդրոպերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիա-յի կինետիկան — 245: II, կալիումի հիդրօք-սիդի ազդեցությունը կոմպլի հիդրոպերօք-սիդ-արիէթանոլամին ռեակցիայի արագու-թյան վրա — 255: III, կոմպլի հիդրոպե-րօքսիդի հետ տրիէթանոլամինի ռեակցիայի մեխանիզմը — 604:

— Կարապետյան Յ. Հ., Ղուկասյան Ք. Տ., պերօքսիդներով մըքնաթթվի և ֆորմիա-տիոնի օքսիդացման հնարավորության մա-սին — 7:

Քոտտեջյան Ռ. Խ., տե՛ս Հակոբյան Հ. Ե.

Քոստյան Բ. Հ., տե՛ս Ալլուշյան Ա. Հ.

Գալստյան Վ. Գ., տե՛ս Բաբայան Հ. Գ.

Գալստայան Գ. Ս., Դարբինյան Մ. Վ., լու-ծելիություններ (IV) և առուրի (IV) խոտերի միջակի մասին — 501: մի քանի առանձին հիմնային անիոնիտների վրա ռեդու-միկ մոլիբդենի օքսիդիդի համեմատա-կան ուսումնասիրությունը — 631:

Գասպարյան Ս. Մ., տե՛ս Մկրտչյան Գ. Մ.

Գյոզալյան Ջ. Ա., տե՛ս Բաբայան Հ. Գ.

Գյուլյան Օ. Ղ., տե՛ս Կոստանյան Կ. Ա.

Գյուլբաղդյան Լ. Վ., Գրիգորյան Վ. Ա., Պո-ղոսյան Ա. Ա., 2,4-թինոլինդիոլի նոր ա-ծանցյալներ, I, մի քանի 3-(7- քլորկրո-տիլ)-2,4-դիօքսիթինոլինների սինթեզը — 223:

— Գրիգորյան Վ. Ա., Դանդյան Գ. Վ., Հաբու-բյունյան Ռ. Պ., բենզոթինոլինների նոր ա-ծանցյալներ, II, բենզո- [1]-և բեն-զո- [h]-թինոլինները 7-քլորալիլ-և քլոր-կրոտիլ ածանցյալները — 227:

Գյուլպետյան Ա. Ա., տե՛ս Ալլուշյան Ա. Հ.

Գրիգորյան Գ. Լ., տե՛ս Հաբոյան Հ. Ա.

Գրիգորյան Գ. Հ., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.

Գրիգորյան Է. Ա., տե՛ս Մարաթթույան Գ. Բ.

Գրիգորյան Լ. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Գրիգորյան Ս. Կ., տե՛ս Բելլերյան Ն. Մ.

Գրիգորյան Վ. Ա., տե՛ս Գյուլբաղդյան Լ. Վ.

Գևորգյան Ա. Վ., տե՛ս Մելքոնյան Լ. Գ.

Գևորգյան Է. Ց., տե՛ս Մացոյան Ս. Գ.

Դանիելյան Ա. Հ., տե՛ս Դարբինյան Մ. Վ.

Դանդյան Գ. Վ., տե՛ս Գյուլբաղդյան Լ. Վ.

Դանդյան Մ. Տ., տե՛ս Առաքելյան Ս. Վ., Հախ-նազարյան Ա. Հ. և Շահնազարյան Գ. Մ.

Դարբինյան Է. Գ., տե՛ս Մացոյան Ս. Գ.

Դարբինյան Մ. Վ., տե՛ս Գալստայան Գ. Ս.

Դարբինյան Մ. Վ., Դանիելյան Ա. Հ., մոլիբդե-նի, վոլֆրամի, վանադիումի և ռենիումի իոնափոխանակային բաժանումը, I, մելիթ-դենի և վոլֆրամի իոնափոխանակային բա-ժանումը — 495:

Դիվանյան Ն. Մ., տե՛ս Մեջնյան Ա. Լ.

Դովալբյան Վ. Վ., հերբիցիդների սինթեզը, XII, դիթրալմեչամինի սինթեզը և հերբիցիդային հատկությունները — 220:

— Զաբյան Ք. Օ., հերբիցիդների սինթեզը, XI, Օ-արօքսիացիալիլիկալթթվաների և

նրանց մի քանի ածանցյալների սինթեզը —

81: երկհիմն կարբոնական թթուների դի-

կարբէթօքսիմեթիլային էսթերները — 651:

— Ջերեյան Զ. Զ., հերբիցիդների սինթեզ,

X, Գ-էթիլ-(քլորմեթիլ)-շ-ացիլօքսիմեթ-

օքսիմեթիլացետացախաթթուների էթի-

լային էսթերների սինթեզ — 75:

Դուրբալսկայա Գ. Ն., Հովնանեցիյան Վ. Խ.,

տիտանի և ծծումբի միացությունների ստա-

ցումը և նրանց մի քանի ֆեզիկական

հատկությունները — 387:

Եղիազարյան Ի. Ս., տե՛ս Մեջնյան Ա. Լ.

Եպիսկոպոսյան Մ. Լ., պղինձը երկաթով CuCl_2

լուծույթներից ցեմենտացնելու պրոցեսի

կինետիկայի ուսումնասիրությունը — 447:

Եսայան Հ. Տ., տե՛ս Աղբալյան Ս. Գ.

Եսայան Հ. Տ., Հովնանեցիյան Է. Ե., Ասոյան

Է. Լ., դիսուլֆօքսիդների փոխարկումնե-

րը, I, ալկանդիսուլֆօքսիդների փոխազ-

դեցությունը հալոգեն և նիտրոսումը պա-

րունակող ֆենոլների և արոմատիկ ամին-

ների հետ — 339:

Երզնկյան Ն. Հ., տե՛ս Կոստանյան Կ. Ա.

Զյուբուն Ա. Մ., տե՛ս Մանուսաչյան Վ. Գ.

Էմմելյան Ս. Պ., տե՛ս Բաղդասարյան Գ. Տ. և

Հակոբյան Հ. Ե.

Թադևոսյան Գ. Տ., տե՛ս Թերզյան Ա. Գ.

Թադևոսյան Գ. Տ., Թերզյան Ա. Գ., էմմելյան

Ս. Պ., Բ- (2-մեթիլ-4-կարբօքսիթինոլիլ-

3)-պրոպիոնաթթվի տեղակալված հիդրա-

լիզները — 235:

Քաղաքապետ Ռ. Ա., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.
 Քառասուն վ. Մ., Առստամյան Ժ. Մ., սելենի և
 Բելուրի հարակից նստեցումը երկաթի հիդ-
 րօքսիդի հետ, III, սելենի և Բելուրի հա-
 մառեղ հարակից նստեցումը — 28; սելե-
 նի, Բելուրի և ոսկու քրոշումը ոսկի պա-
 րունակող էլեկտրոլիտային շլամներում —
 623.
 — Մուշեղյան Լ. Գ., ռենիումի ոռոգանական
 կոմպլեքսի բաղադրության հարցի շուր-
 ջը, IV — 46.
 — Մուշեղյան Լ. Գ., Հեմիմյան Մ. Գ., ռե-
 միում-ոռոգանական կոմպլեքսային միա-
 ցության բաղադրության հարցի շուրջը, V,
 ռենիում-ոռոգանական կոմպլեքսային միա-
 ցության ուսումնասիրությունը ծծմբաթթվա-
 կան լուծույթում — 296.
 Քարհանայան Հ. Ս., տե՛ս Կարապետյան Ն. Գ.
 Թերզյան Ա. Գ., տե՛ս Թադևոսյան Գ. Տ.
 Թերզյան Ա. Գ., Կոզմոլովսկայա Ա. Ա., Թադե-
 ոսյան Գ. Տ., ինդուլի ածանցյալները, XIII,
 10-կարբամթօքսիտոլեհկարպին — 230.
 — Սաֆարզեկյան Ռ. Ռ., Սուկտայա Ն. Ս.,
 Հակոբյան Ժ. Գ., Թադեոսյան Գ. Տ., ին-
 քուլի ածանցյալները, XIV, հորտիամինի
 առալոգները — 567.
 Թասունյան Հ. Հ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.
 Թոմմայան Ռ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.
 Ժամազորժյան Վ. Ն., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.
 Ժամկոյան Գ. Հ., տե՛ս Մացոյան Ս. Գ.
 Խաթեկյան Ս. Ե., տե՛ս Հայկազյան Է. Ա.
 Լյուբիմովա Ա. Ն., տե՛ս Կարապետյան Ն. Գ.
 Խաժապետյան Լ. Վ., տե՛ս Հաբոյան Հ. Ա.
 Խաժապետյան Ա. Ա., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.
 Խաչատրյան Ն. Խ., տե՛ս Հաբոյան Հ. Ա.
 Կալաշնիկով Ա. Ե., տե՛ս Մեշոյան Ա. Լ.
 Կալոգրիկյան Մ. Հ., տե՛ս Մեշոյան Ա. Լ.
 Կարախանյան Ս. Ս., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.
 Կարապետյան Ն. Գ., տե՛ս Զախաչյան Գ. Ա.
 Կարապետյան Ն. Գ., Թադեոսյան Հ. Ս., Լյու-
 բիմովա Ա. Ն., մեթիլլինիլկետոնի օտա-
 ման նպատակով վինիլացետիլենի հիդրա-
 տացումը միաբժեղ աղնեի ծծմբաթթվա-
 կան լուծույթներով, I, վինիլացետիլենի լու-
 ծելիությունը աղնեի էնթալպիայի ծծմբա-
 թթվապական լուծույթներով — 398.
 Կարապետյան Վ. Ց., տե՛ս Բաբայան Հ. Գ.
 Կարապետյան Ց. Հ., տե՛ս Բեյլերյան Ն. Մ.
 Կոզմոլովսկայա Ա. Ա., տե՛ս Թերզյան Ա. Գ.
 Կոստանյան Կ. Ա., Նուգելյան Ե. Հ., լայն չե-
 մաստերանային Կետերվալում K_2O-SiO_2 սիտանմի ապակիների էլեկտրահա-
 ղորականության ուսումնասիրությունը —
 613.

— Սաճակյան Կ. Ս., Գյուլյան Օ. Դ., Նա-
 րիում — կալցիում — մագնեզիում ալու-
 մասիլիկատային ապակիների խտությունը և
 էլեկտրահաղորդականությունը հալված վի-
 ճակում — 357.
 Հայկազյան Ա. Մ., տե՛ս Ալուշյան Ա. Հ.
 Հայկազյան Է. Ա., անընդհատ նորացվող, հաս-
 տատուն մեծությամբ մակերես ունեցող
 պինդ էլեկտրոդ օսցիլլոգրաֆիական
 պոլյարոգրաֆիայում — 477.
 — Առաքելյան Ն. Մ., Խաթեկյան Ս. Ե., է-
 լեկտրոդների բենազման վոլտամպերմետ-
 րական չափումները հեղուկ ֆտորաջրածնի
 միջավայրում — 131.
 Հախնազարյան Ա. Հ., տե՛ս Շահնազարյան
 Գ. Մ.
 Հախնազարյան Ա. Հ., Շահնազարյան Գ. Մ.,
 Հախումյան Վ. Ա., Դանդյան Մ. Տ., 1,6-
 երկտեղակալված 3-ցուր-3-հեքսան-1,6-
 դիկարբոնաթթուների սինթեզ — 656; դի-
 լակտոնների սինթեզը և փոխարկումները,
 I, 1,6-երկտեղակալված 3-հեքսանոն-1,6-
 դիկարբոնաթթուների դիլակտոնների սին-
 թեզը — 680.
 Հախումյան Վ. Ա., տե՛ս Հախնազարյան Ա. Հ.
 Հախոբյան Ա. Մ., Ալամազյան Վ. Ս., Ռոս-
 տամյան Ի. Մ., դիվինիլացետիլենի և նրա
 հալոգենային ածանցյալների քիմիան,
 XVI, պոլիտետրաթթուհեքստերիների կա-
 ուցվածքի և նրա մի քանի ռեակցիաների
 մասին — 55.
 Հակոբյան Ժ. Գ., տե՛ս Թերզյան Ա. Գ.
 Հակոբյան Լ. Ա., Ավետյան Մ. Գ., Մացոյան
 Ս. Գ., վինիլէթիլիկարբոնիլների գլիցի-
 դիլային էթերների սինթեզ — 703.
 Հակոբյան Հ. Ե., Բոստանջյան Ռ. Խ., հիդրո-
 լիզատից քաղաքաթթվի էքստրակցումը —
 693.
 — Օրդյան Մ. Բ., էմանկյան Ս. Գ., Բեյլա-
 նա Գ. Մ., պոլիվինիլապիրտի ներդու-
 մը — 103.
 Հախոբյան Ն. Ե., տե՛ս Բաբայան Ն. Ա.
 Հաճոյան Հ. Ա., տե՛ս Մեշոյան Ա. Լ.
 Հաբոյան Հ. Ա., մի քանի օ-ալկոքսիբրոմ-
 բենզոլների քլորմեթիլումը — 532.
 — Խաժապետյան Լ. Վ., Հաբոյանյան Ա. Վ.,
 Գրիգորյան Գ. Լ., օ-իզոպրոպոքսիբեն-
 ղալթթվի մեթիլ էթերի առումալ քլորմե-
 լայների սինթեզ — 176.
 — Խաչատրյան Ն. Խ., բենզոֆոնիտի ածանց-
 յալները, XI, 2-մեթիլ-5-մեթոքսի-
 բենզոֆոնիլ ոսդիկալ պարունակող մի
 քանի ամինների և էթիլենդիամինների
 սինթեզ — 212.

բունակող եթերների 1,4-ճեղքման ռեակ-
ցիայի հետազոտությունը — 306;

— Մեջոյան Շ. Լ., Դասպարյան Ս. Մ., հետա-
զոտություններ աղետիկենային շարքի միա-
ցությունների բնագավառում, IV, ալկո-
հոլատների աղեկցությունը վինիլացետիլ-
նին սպիրտների միացման ռեակցիայի
մասին — 643;

Մնացականյան Վ. Հ., տե՛ս Բարբյան Ն. Ա. և
Մեջոյան Ա. Լ.

Մեջոյան Ա. Լ., Դիվանյան Ն. Ն., ֆուրանի ա-
ծանցյալները, XXXI, 5-ալկիլմերիակատա-
մկթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների հիդ-
րազիները և տեղակալված հիդրազիներ-
ը — 431;

— Հաբոյան Հ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ., Հով-
սեփյան Թ. Ռ., Արշակյան Հ. Շ. մի քանի
4-(1, 2, 4-տրիազոլիլ)-, 2-(4-մեթիլ-5-կար-
բոթթթիլթիլազոլիլ)- և 2-(6-մեթոքսիբենզո-
թիլազոլիլ)-ամինների սինթեզ — 204;

— Մաքարյան Է. Ա., Սալմիճյան Լ. Պ., Կա-
լդրյան Ա. Ն., ֆուրանի ածանցյալները,
XXX, տեղակալված ա-ցիանֆուրանների
սինթեզը և մի քանի փոխարկումները — 89;

— Մնացականյան Վ. Հ., Նիվազարյան Ի. Ս.
Goebelia alopecuroides բույսի ակալոիդ-
ների մասին — 345;

Մեջոյան Հ. Լ., տե՛ս Բարբյան Ն. Ա.

Մեջոյան Հ. Լ., Պողոսյան Գ. Մ., ամինների
ածանցյալների սինթեզը, XV, մի քանի
տեղակալված կարբամինաթթուների պո-
լիմեթիլենային գլիկոլների էսթերները —
314;

Մեջոյան Շ. Լ., տե՛ս Մկրյան Գ. Մ.

Մոսյան Ն. Մ., տե՛ս Մաջոյան Ս. Գ.

Մուշեղյան Ա. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Մուշեղյան Լ. Գ., տե՛ս Թառայան Վ. Մ.

Մուսախանյան Գ. Ա., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Մուսաղյան Ս. Ս., տե՛ս Բաբյան Հ. Գ.

Նալբանդյան Ա. Բ., տե՛ս Ազատյան Վ. Վ.

Նեոսոյան Լ. Ա., տե՛ս Աղբալյան Ս. Գ.

Նիկողոսյան Բ. Վ., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.

Նշանյան Ա. Հ., տե՛ս Աղբալյան Ս. Գ.

Նորավանդ Ա. Ս., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Նանեգաբարյան Գ. Մ., տե՛ս Հախնազարյան
Ա. Հ.

Նանեգաբարյան Գ. Մ., Հախնազարյան Ա. Հ.,
Ոսկանյան Ս. Մ., Դանդաշյան Մ. Տ., ա-տե-
ղակալված Դ-բուտիլբուտիլալտոն-Դ-կար-
բոնաթթուների փոխազդեցությունը դիցի-
անդիամիդի հետ — 556;

Շադրաբյան Շ. Լ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.

Ոսկանյան Մ. Գ., տե՛ս Մաջոյան Ս. Գ.

Ոսկանյան Ս. Մ., տե՛ս Զուխաշյան Գ. Ա. և
Շահնազարյան Գ. Մ.

Չալրիկյան Հ. Հ., տե՛ս Բեյլեբյան Ն. Մ.

Չալրիկյան Հ. Հ., Կուպրոկատալից մենագրու-
թյան զբախտականի մասին — 462;

— Բեյլեբյան Ն. Մ., Դովաշյան Թ. Տ., Cu²⁺
իոնների ներկայությամբ ջրային լուծույթ-
ներում պերսուլֆատով ֆորմիատ-իոնի օք-
սիդացման մեխանիզմը — 14;

— Բեյլեբյան Ն. Մ., Ստրուվանյան Է. Ռ.,
բենզոլի պերօքսիդ-գլիթերիլմաին առաջնի-
ւի արագության վրա լուծիլի ազդեցությու-
նը — 21;

Չախրյան Թ. Օ., տե՛ս Դովաթյան Վ. Վ.

Չոլմաճյան Ա. Ա., տե՛ս Մաջոյան Ս. Գ.

Չուխաշյան Գ. Ա., Ոսկանյան Ս. Մ., Միհրա-
նյան Տ. Շ., Կտրապեղծյան Ն. Գ. ացետալ-
դեհիդի համատեղ պոլիմերները — 466;

Չովիլին Ա. Վ., տե՛ս Մանուսաշյան Վ. Գ.

Պետրոսյան Վ. Պ., կաուչուկների էլեկտրական
հաղորդականությունը — 122;

Պողոսյան Ա. Ա., տե՛ս Գյուլբուրադյան Լ. Վ.

Պողոսյան Գ. Մ., տե՛ս Մաջոյան Ս. Գ. և Մըն-
չոյան Հ. Լ.

Պողոսյան Ռ. Կ., տե՛ս Քրմոյան Տ. Վ.

Ջեհեշյան Զ. Զ., տե՛ս Դովաթյան Վ. Վ.

Ռաշիդյան Լ. Հ., տե՛ս Ազատյան Մ. Վ.

Ռախմաթյան Ի. Մ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Մ.

Սանալյան Ար. Ա., տե՛ս Մաջոյան Ս. Գ.

Սանալյան Կ. Ս., տե՛ս Վստատյան Կ. Ա.

Սաղոյան Լ. Ն., Նիկել-օքսիդային էլեկտրոդի
աշխատանքի մեխանիզմի մասին — 3;

Սանել կուտակիլի դրական էլեկտրոդի ակ-
տիվ մասնայի պատրաստման պայմանների
ազդեցությունը էլեկտրոդի ակտիվացման է-
լեկտրական հատկությունների վրա — 473;

Սալադյան Հ. Գ., Քոչարյան Կ. Ս., Ագիլյան
Ա. Հ., Ղազարյան Ժ. Ա., պոլիմերիֆորմալիթի-
լալի "ստացիալ" պոլիմերիացնատա-
րային դիսպերսիայից, II, պոլիմերի-
ացնատալի ջրային դիսպերսիայի հիդրո-
լիզի պայմանների ազդեցությունը պոլի-
վինիլֆորմալիթիլալի որակի վրա — 699;

Սարգսյան Հ. Ն., տե՛ս Բաբյան Հ. Գ.

Սարգսյան Մ. Հ., Ագիլյան Ս. Ս., ծանր մետաղ-
ների կլանումը դոլոմիտի միջոցով, I — 393;

Ստրուվանյան Է. Ռ., տե՛ս Զալթիկյան Հ. Հ.

Սաֆարգեթյան Ռ. Ռ., տե՛ս Թերզյան Ա. Գ.

Սիլախարյան Ն. Թ., տե՛ս Ազատյան Վ. Վ.

Սոլումիճյան Լ. Պ., տե՛ս Մեջոյան Ա. Լ.

Սոսիֆանյան Մ. Գ., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.

Սուխոմյան Ռ. Ս., տե՛ս Թերզյան Ա. Գ.

Վաղանյան Ա. Գ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Ա.

- վարդանյան Ս. Ա., վարդանյան Ա. Գ., 4-մե-
թօթի-պ-տերֆինիի սինթեզը — 428:
- վարդանյան Ս. Հ., «Կուպրոկատալիզ» գրքի
մասին — 457:
- Բաղդանյան Շ. Հ., Աղարաբյան Ռ. Գ.,
դիմեթիլամինի միացումը ալցատրինեյին
սպիրտներին — 191: Վինիլալցատրինների քի-
միան, LI, ամինների միացումը դիալիլա-
մինամեթիլվինիլալցատրիններին — 407:
- Բաղդանյան Շ. Հ., Մուլեղյան Ա. Վ., վի-
նիլալցատրինների քիմիան, LII, ալցատրի-
նե-ալլեն-կուսուլենային վերախմբավո-
րում՝ մեթիլէթիլվինիլէթիլթիոթերմեթանոմ
ամիններով քլորի նուկլեոֆիլային տեղա-
կաման ժամանակ — 505:
- Գրիգորյան Լ. Գ., Ժամազօրյան Վ. Ն.,
վինիլալցատրինային սպիրտների և նրանց
էթերների օքսիդացումը պերհրիդրոլով քա-
ցառաթթվային լուծույթում — 348:
- Թսուսեյան Հ. Հ., ալցատրինների քիմիան, I,
ա- քլորմեթիլէթերների միացումը տետ-
րամեթիլբուտինդիոլ-1,4-ին և ստացված
նյութերի մի քանի փոխարկումները — 665:
- Թսուսեյան Հ. Հ., Մելիճեյան Ս. Ա., վի-
նիլալցատրինների քիմիան, XLVIII, քլորմե-
թիլէթերների միացման կարգը իզոպրո-
պենիլալցատրինին և ստացված ալկօքսի-
քլորիդների մի քանի փոխարկումները —
184:
- Ժամազօրյան Վ. Ն., Գրիգորյան Լ. Գ.,
վինիլալցատրինների քիմիան, LV, 2,2-դիալ-
կիլ-5- քլորտետրահիդրոպիրան-4- ունների-
տինթեզը և փոխարկումները — 682:
- Ժամազօրյան Վ. Ն., Նոբովյան Ա. Ս.,
վինիլալցատրինների քիմիան, XLIX, 2-պրո-
պիլ- և 3-էթիլ-4-վինիլէթիլթիոտետրահիդրո-
պիրան-4-ոլների մի քանի փոխարկումնե-
րը — 186:
- Մուսախանյան Գ. Ա., Ավետյան Լ. Հ., վի-

- նիլալցատրինների քիմիան, XLVII, մեթիլէ-
թիլվինիլէթիլթիոպիրանի, մեթիլէթիլվինիլ-
էթիլթիլթիոթերմեթանի և 5-մեթիլ-1,5-հեպ-
տադին-3-ինի հիդրոքլորումը — 164:
- Նոբովյան Ա. Ս., Ժամազօրյան Վ. Ն.,
ծծումք, ազոտ և թթվածին պարունակող
վեցանդամանի հետերոցիկլների փոխադարձ
փոխանակումները — 436:
- Շաքարյան Շ. Լ., վինիլալցատրինների քի-
միան, XLVI, դիհիդրոպիրանային ողակ
պարունակող վինիլալցատրինային նոր
սպիրտների սինթեզը և փոխարկումները —
95:
- Փիրեյան Ս. Կ., Ավետյան Լ. Հ., Թոմ-
մաշյան Ռ. Վ., վինիլալցատրինների քիմիան,
LIV ֆորմալդեհիդի փոխազդեցությունը եր-
րորդային վինիլալցատրինային սպիրտնե-
րի հետ կատոնիտների ներկայությամբ —
672:
- Փիրեյան Ս. Կ., Թոմմաշյան Ռ. Վ., վի-
նիլալցատրինների քիմիան, LIII, երրորդային
վինիլէթիլթիլթիոպիրանների դիհիդրատացու-
մը կատոնիտների ներկայությամբ — 513:
- Օզանովա Լ. Վ., Բաղդանյան Շ. Հ., ամինե-
ների փոխազդեցությունը դիալցատրինային
գլիկոլների հետ — 709:
- վարչավեցի Ցա. Մ., տե՛ս Մանուաշյան Վ. Գ.
- Փիրեյան Ս. Կ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.
- Քոչարյան Ա. Ա., տե՛ս Աբրահամյան Ա. Ա.
- Քոչարյան Կ. Ս., տե՛ս Սալադյան Հ. Գ.
- Քոչարյան Ս. Պ., տե՛ս Հաբոյան Հ. Ա.
- Քրմյան Տ. Վ., Պոզոսյան Ռ. Կ., պոլլար և ոչ
պոլլար հեղուկ հալվելանյութերի ազդեցու-
թյունը հեքսադեկանոլ-1-ի միաշերտի մի-
ջով ջրի գոլորշիացման զանգաղեցման
վրա — 587:
- Օզանովա Լ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Հ.
- Օլբրիկյան Լ. Հ., տե՛ս Մանվելյան Մ. Գ.
- Օրդյան Մ. Բ., տե՛ս Հակոբյան Հ. Ն.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А., Балин М. А.*, Co_2O_3 как катализатор сжигания при определении углерода и водорода в органических соединениях—591.
- Кочарян А. А.*, одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях—301.
- Абрамян А. В.*, физико-химические свойства расплавленного, переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальта, VIII, выщелачивание стеклобазальта азеотропным раствором соляной кислоты—262; IX, выщелачивание халаджского стеклобазальта 5%-ным раствором азотной кислоты—272.
- Аветян Л. О.*, см. Вартанян С. А.
- Аветян М. Г.*, см. Акопян Л. А. и Мацюян С. Г.
- Азатбабян Р. Г.*, см. Вартанян С. А.
- Азбалян С. Г., Есаян Г. Т., Магакян П. О., Нишанян А. О.*, эфиры сульфокислот, XIII, синтез некоторых производных циклогексансульфокислоты—69.
- Нерсисян Л. А.*, лабораторный метод получения δ -цианвалериановой кислоты и ее эфиров—107; применение солей пиптридия в синтезе гетероциклических аминокислот, II, синтез эфиров 3,4-дигидроизохинолин-1-валериановой и -эпантовой кислот—441; об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина, I, конденсация 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с альдегидами—562.
- Азатян В. В., Налбандян А. Б., Силахтарян Н. Т.*, исследование реакции атомарного кислорода и водорода с пропиленом—117.
- Азатян В. Д., А. Д. Петров* (некролог)—350; синтез ди- (трисилил)-циклооктатриена—706.
- Азизян А. Г.*, см. Саядян А. Г.
- Айказян А. М.*, см. Алчуджан А. А.
- Айказян Э. А.*, твердый электрод с непрерывно обновляющейся поверхностью постоянной величины в опсиллографической полярографии—477.
- Аракелян Н. М., Исабекян С. Е.*, вольтамперметрические измерения поляризации электродов в среде жидкого фтористого водорода—131.
- Акопян А. Е., Бостанджян Р. Х.*, экстрагирование уксусной кислоты из гидролизата—693.
- Ордян М. Б., Экмекджян С. П., Беляева Г. М.*, нитрование поливинилового спирта—103.
- Акопян А. Н., Асламязян В. С., Ростомян И. М.*, химия дивинилацетиленов и его галоидпроизводных, XVI, о строении политетрахлоргексатриена и некоторых его реакциях—55.
- Акопян Ж. Г.*, см. Терзян А. Г.
- Акопян Л. А., Аветян М. Г., Мацюян С. Г.*, синтез глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов—703.
- Акопян Н. Е.*, см. Бабян Н. А.
- Алчуджан А. А., Гюльзаян А. А., Будагян Б. О., Месропян К. Г., Ашикян М. А.*, химическая переработка хвостов сваранцкой железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией, I, изучение растворимости хвостов в соляной кислоте—577.
- Мантикян М. А., Айказян А. М.*, исследование смешанных адсорбционных катализаторов дегидрирования, III, $\text{Pd}-\text{Au}/\text{SiO}_2$ как катализатор дегидрирования циклогексана—368.
- Алаян С. С.*, см. Саркисян М. А.
- Аракелян Н. М.*, см. Айказян Э. А.
- Аракелян С. В., Рашидян Л. Г., Дангян М. Т.*, синтез α -замещенных δ -броммеркур- γ -валеролактонов—173.
- Ароян А. А.*, см. Минцоян А. Л.

- Ароян А. А., хлорметилирование некоторых *о*-алкоксибромбензолов—532.
- Кочарян С. П., синтез некоторых аминов, амидоксимов и производных гуанидина—543.
- Хажакян Л. В., Арутюнян А. В., Григорян Г. Л., об аномальном хлорметилировании метилового эфира *о*-изопроксисбензойной кислоты—176.
- Хачатрян Н. Х., производные бензофурана, XI, синтез некоторых аминов и этилендиаминов, содержащих 2-метил-5-метоксибензофуриловый радикал—212.
- Арстамян Ж. М., см. Тараян В. М.
- Арутюнян А. В., см. Ароян А. А.
- Арутюнян Р. Г., см. Бабиян Н. А.
- Арутюнян Р. П., см. Гюльбудагян Л. В.
- Аршакиан Р. Ш., см. Миджоян А. Л.
- Асламзян В. С., см. Акопян А. Н.
- Асоян Э. Л., см. Есаян Г. Т.
- Ахназарян А. А., см. Шахназарян Г. М.
- Ахназарян А. А., Шахназарян Г. М., Ахумян В. А., Дангян М. Т., синтез 1,6-дизамещенных 2-хлоргексен-3-дикарбоновых-1,6 кислот—656; синтез и превращения дилактонов, I, получение дилактонов 1,6-дизамещенных 3-оксогександикарбоновых-1,6 кислот—660.
- Ахумян В. А., см. Ахназарян А. А.
- Ашикян М. А., см. Алчуджан А. А.
- Бабаян А. Т., см. Мартиросян Г. Т.
- Бабаян Г. Г., см. Манвелян М. Г.
- Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., влияние некоторых факторов на кристаллизацию девятиводного метасиликата натрия из щелочнокремнеземистых растворов—381.
- Карапетян В. Ц., физико-химические свойства водных растворов силикатов натрия и калия, I, электропроводность и вязкость водных растворов силиката калия—29.
- Мурадян С. С., Оганесян Э. Б., физико-химические свойства растворов силикатов натрия и калия, II, упругость паров растворов силиката натрия—290.
- Сарксян Г. Н., Гедакян Дж. А., определение теплот растворения кристаллогидратов метасиликатов натрия и двойных солей на основе силикатов натрия и калия—491.
- Бабиян Н. А., Мнацаканян В. А., Арутюнян Р. Г., Акопян Н. Е., Миджоян О. Л., исследования в области производных двусосновных карбоновых кислот, XXVI, некоторые α -(*п*-алкоксибензил)-*N*-алкилсукцинимиды—549.
- Багдасарян Р. В., см. Мелконян Л. Г.
- Бадаян Ш. О., см. Вартамян С. А.
- Балаян М. А., см. Абрамян А. А.
- Бейлерян Н. М., см. Чалтыкян О. А.
- Бейлерян Н. М., Григорян С. К., Чалтыкян О. А., кинетика реакций аминов с гидроперекисями, I, реакция гидроперекиси кумола с триэтианоламином—245; II, влияние едкого кали на скорость реакции гидроперекиси кумола—триэтианоламином—255; III, механизм реакции гидроперекиси кумола с триэтианоламином—604.
- Карапетян Ф. А., Гукасян Т. Т., о возможности окисления муравьиной кислоты и формиат-иона перекисями—7.
- Белыева Г. М., см. Акопян А. Е.
- Бостанджян Р. Х., см. Акопян А. Е.
- Будагян Б. О., см. Алчуджан А. А.
- Вардамян А. Г., см. Вардамян С. А.
- Вардамян С. А., Вардамян А. Г., синтез 4-метоксип-терфенила—428.
- Вартамян С. А., о книге „Купрокатализ“—457.
- Бадаян Ш. О., Агабабян Р. Г., присоединение диметиламина к ацетиловым спиртам—191; химия винилацетиленов, LI, присоединение аминов к диалкиламинометилвинилацетиленам—407.
- Бадаян Ш. О., Мушегян А. В., химия винилацетиленов, LII, ацетилен-алленкумуленовая перегруппировка при нуклеофильном замещении хлора в метилэтилвинилэтилхлорметане аминами—505.
- Григорян Л. Г., Жамагорян В. Н., окисление винилацетиленовых спиртов и их простых эфиров с помощью пергидроля в растворе уксусной кислоты—348.
- Жамагорян В. Н., Григорян Л. Г., химия винилацетиленов, LV, синтез и превращения 2,2-диалкил-5-хлортетрагидропиран-4-олов—682.
- Жамагорян В. Н., Нораян А. С., химия винилацетиленов, XLIX, некоторые превращения 2-пропил- и 2-метил-2-этил-4-винилэтилтетрагидропиран-4-олов—196.
- Мусаханян Г. А., Аветян Л. О., химия винилацетиленов, XLVII, гидрохлорирование метилэтилвинилэтилкарби-

- нола, метилэтилвинилэтинилхлорметана и 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина—164.
- Нораян А. С., Жамагорцян В. Н.*, взаимные превращения шестичленных гетероциклов, содержащих серу, азот и кислород—436.
- Оганова Л. В., Бадалян Ш. О.*, взаимодействие аминов с диацетиленовыми гликолями—709.
- Пиренян С. К., Аветян Л. О., Токмаджян Р. В.*, химия винилацетилена, LIV, взаимодействие формальдегида с третичными винилацетиленовыми спиртами в присутствии катионитов—672.
- Пиренян С. К., Токмаджян Р. В.*, химия винилацетилена, LVIII, дегидратация третичных винилэтинилкарбинолов в присутствии катионитов—513.
- Тосунян А. О.*, химия ацетилена, I, присоединение α -хлорметилловых эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения полученных продуктов—665.
- Тосунян А. О., Мелконян С. А.*, химия винилацетилена, XLVIII, порядок присоединения хлорметилловых эфиров к изопропенилацетилену и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов—184.
- Шагбатян Ш. Л.*, химия винилацетилена, XLVI, синтез и превращения новых винилацетиленовых спиртов с дигидропирановым кольцом—95.
- Варшавский Я. М.*, см. Манусаджян В. Г.
- Восканян М. Г.*, см. Мацоян С. Г.
- Вотканян С. М.*, см. Чухаджян Г. А. и Шахназарян Г. М.
- Газарян С. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Гайбакарян Д. С., Дарбинян М. В.*, о состоянии ионов селена (IV) и теллура (IV) в растворах—501; сравнительное исследование сорбции рения и молибдена на некоторых сильноосновных анионитах—631.
- Галстян В. Д.*, см. Бабалян Г. Г.
- Гаспарян С. М.*, см. Мкрян Г. М.
- Геворкян А. В.*, см. Мелковян Л. Г.
- Геворкян Э. Ц.*, см. Мацоян С. Г.
- Гедакян Дж. А.*, см. Бабалян Г. Г.
- Геокчян О. К.*, см. Костанян К. А.
- Григорян В. А.*, см. Гюльбудагян Л. В.
- Григорян Г. Л.*, см. Ароян А. А.
- Григорян Г. О.*, см. Манвелян М. Г.
- Григорян Л. Г.*, см. Вартамян С. А.
- Григорян С. К.*, см. Бейлерян Н. М.
- Григорян Э. А.*, см. Мартиросян Г. Т.
- Гукасян Т. Т.*, см. Бейлерян Н. М. и Чалтыкян О. А.
- Гюльбудагян Л. В., Григорян В. А., Дангян Г. В., Арутюнян Р. П.*, новые производные бензохинолинов, II, γ -хлорааллиловые и γ -хлоркротиловые производные бензо-[f]- и бензо-[h]-хинолинов—227.
- Григорян В. А., Погосян А. А.*, новые производные 2,4-хинолиндиола, I, синтез некоторых 3-(γ -хлоркротил)-2,4-хинолиндиола—223.
- Гюльзадян А. А.*, см. Алчуджан А. А.
- Дангян Г. В.*, см. Гюльбудагян Л. В.
- Дзгян М. Т.*, см. Аракелян С. В., Ахназарян А. А. и Шахназарян Г. М.
- Даниелян А. А.*, см. Дарбинян М. В.
- Дарбинян М. В.*, см. Гайбакарян Д. С.
- Дарбинян М. В., Даниелян А. А.*, ионообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения, I, ионообменное разделение молибдена и вольфрама—495.
- Дарбинян Э. Г.*, см. Мацоян С. Г.
- Джереджян Э. Э.*, см. Довлатян В. В.
- Диванян Н. М.*, см. Миджоян А. Л.
- Довлатян В. В.*, синтез гербицидов, XII, синтез и гербицидные свойства дихлоральмемина—220.
- Джереджян Э. Э.*, синтез гербицидов, X, синтез этиловых эфиров α -этил-(хлорметил)- α -ацилосиметоксиметил-ацетоксусных кислот—75.
- Чакрян Т. О.*, синтез гербицидов, XI, синтез О-ароксинацетилгликолевых кислот и их некоторых производных—81; ди-карбэтоксиметилловые эфиры двусосновых карбоновых кислот—651.
- Дубровская Г. Н., Оганесян В. Х.*, получение и некоторые физические свойства соединений титана с серой—387.
- Егизарян И. С.*, см. Миджоян А. Л.
- Епископосян М. Л.*, изучение кинетики процесса цементации меди железом из растворов CuCl_2 —447.
- Ерзнкян Е. А.*, см. Костанян К. А.
- Есаян Г. Т.*, см. Агбалян С. Г.
- Есаян Г. Т., Оганесян Э. Е., Асоян Э. Л.*, превращения дисульфохлоридов, I, взаимодействие алкандисульфохлоридов с фенолами и ароматическими аминами, содержащими галонд и нитрогруппу—339.
- Жамагорцян В. Н.*, см. Вартамян С. А.

- Жамкочян Г. А.*, см. *Мацюян С. Г.*
Зякун А. М., см. *Манусаджян В. Г.*
Исабекян С. Е., см. *Айказян Э. А.*
Казарян Ж. А., см. *Саядян А. Г.*
Калайджян А. Е., см. *Мнджоян А. Л.*
Калдрикян М. А., см. *Мнджоян А. Л.*
Карапетян В. Ц., см. *Бабаян Г. Г.*
Карапетян Н. Г., см. *Чухаджян Г. А.*
Карапетян Н. Г., Тарханян А. С., Любимова А. Н., гидратация винилацетилена в метавинилкетон сернокислыми растворами закиси меди, I, о растворимости винилацетилена в сернокислых растворах закиси меди—398.
Карапетян Ф. А., см. *Бейлерян Н. М.*
Караханян С. С., см. *Манвелян М. Г.*
Когодовская А. А., см. *Терзян А. Г.*
Костанян К. А., Ерзнкян Е. А., исследование электропроводности стекол системы K_2O-SiO_2 в широком температурном интервале—613.
—*Саакян К. С., Геокчян О. К.*, плотность и электропроводность натрий-кальций-магний-алюмосиликатных стекол в расплавленном состоянии—357.
Кочарян А. А., см. *Абрамян А. А.*
Кочарян К. С., см. *Саядян А. Г.*
Кочарян С. П., см. *Ароян А. А.*
Крмоян Т. В., Погосян Р. К., влияние примесей полярных и неполярных жидкостей на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола—587.
Любимова А. Н., см. *Карапетян Н. Г.*
Магакян П. О., см. *Агбальян С. Г.*
Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Газарян С. А., инфракрасные спектры поглощения гидрометасиликатов натрия—375.
—*Григорян Г. О., Караханян С. С.*, комплексная переработка поваренной соли, I, новая схема комплексной переработки поваренной соли—573.
—*Талишвили Б. А.*, сравнительный переход щелочи и глинозема в твердую фазу при обескремнивании калиевых и натриевых алюминатных растворов—636.
—*Ханамирян А. А., Талишвили Б. А., Никогосян Б. В., Олобикян Л. Г., Степанян М. Г.*, обескремнивание натрий-калиевых алюминатных растворов—283.
Мантикян М. А., см. *Алчуджан А. А.*
Манусаджян В. Г., Варшавский Я. М., применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов, I, изучение возможности идентификации аминокислот по характерным пикам в масс-спектрах эфиров их N-ацильных производных—137; III, масс-спектрометрическое изучение аминоспиртов—156.
—*Зякун А. М., Чувилин А. В., Варшавский Я. М.*, применение масс-спектрометрического метода к изучению производных аминокислот и коротких пептидов, II, масс-спектрометрический анализ этиловых эфиров N-ацилпептидов—143.
Маркарян Э. А., см. *Мнджоян А. Л.*
Мартиросян Г. Т., Григорян Э. А., Бабаян А. Т., присоединение аминов к бутадиену—517.
Мацюян С. Г., см. *Акопян Л. А.*
Мацюян С. Г., Аветян М. Г., Дарбинян Э. Г., исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXXI, изучение радикальной полимеризации β -алкилзамещенных дивинилкетонов—412.
—*Восканян М. Г., Геворкян Э. Ц., Чолакян А. А.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXXII, изучение совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с некоторыми виниловыми мономерами—420.
—*Морлян Н. М.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXIХ, радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов—319; XXX, радикальная полимеризация простых и сложных эфиров винилэтинилкарбинолов—329; XXXIII, изучение совместной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола с виниловыми мономерами—522.
—*Погосян Г. М., Жамкочян Г. А.*, циклическая полимеризация и сополимеризация, XXVIII, синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметаллаллимина—62.
—*Саакян Альб. А.*, исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации, XXXIV, изучение полимеризации ароматических винилэтинилкарбинолов—676.
Медникян Г. А., совещание, посвященное препарату кватерон и опыту его клинического применения—111.

- Мелкоян Л. Г., Багдасарян Р. В., Гелоркян А. В.*, светорассеяние и гидродинамическое поведение макромолекул полихлоропреновых каучуков в растворе. I, светорассеяние и вязкость бензольных растворов наирита КР—483.
- Мелкоян С. А.*, см. Вартанян С. А.
- Месропян К. Г.*, см. Алчуджан А. А.
- Мигранян Т. Ш.*, см. Чухаджян Г. А.
- Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л.*, реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами, II, исследование реакции 1,4-расщепления эфиров с бутин-2-ильным радикалом—306.
- *Мнджоян Ш. Л., Гаспарян С. М.*, исследования в области соединений ацетиленового ряда, IV, о реакции присоединения спиртов к винилпентилэну действием алкоголятов—643.
- Мнацаканян В. А.*, см. Бабян Н. А. и Мнджоян А. Л.
- Мнджоян А. Л., Ароян А. А., Калдрикян М. А., Овсепян Т. Р., Аршакия Р. Ш.*, синтез некоторых 4-(1,2,4-триазолил)-, 2-(4-метил-5-карбэтокситриазолил)- и 2-(6-метоксibenзотриазолил)-амидов—204.
- *Диванян Н. М.*, производные фурана, XXXI, гидразиды и замещенные гидразиды 5-алкилмеркаптометилфуран-2-карбоновых кислот—431.
- *Маркрян Э. А., Соломина Л. П., Калайджян А. Е.*, производные фурана, XXX, синтез и некоторые превращения замещенных α -цианфуранов—89.
- *Мнацаканян В. А., Егиазарян И. С.*, об алкалоидах гебеи и лисохвостой—345.
- Мнджоян О. Л.*, см. Бабян Н. А.
- Мнджоян О. Л., Погосян Г. М.*, синтез производных аминов, XV, некоторые алкилендиоловые эфиры замещенных карбаминных кислот—314.
- Мнджоян Ш. Л.*, см. Мкрян Г. М.
- Морлян Н. М.*, см. Мацоян С. Г.
- Мурадян С. С.*, см. Бабян Г. Г.
- Мусаханян Г. А.*, см. Вартанян С. А.
- Мушегян А. В.*, см. Вартанян С. А.
- Мушегян Л. Г.*, см. Тараян В. М.
- Налбандян А. Б.*, см. Азатян В. В.
- Нерсисян Л. А.*, см. Агбалаян С. Г.
- Никогосян Б. В.*, см. Манвелян М. Г.
- Норавян А. С.*, см. Вартанян С. А.
- Ншанян А. О.*, см. Агбалаян С. Г.
- Овсепян Т. Р.*, см. Мнджоян А. Л.
- Оганесян В. Х.*, см. Дубровская Г. Н.
- Оганесян Э. Б.*, см. Бабян Г. Г.
- Оганесян Э. Е.*, см. Есаян Г. Т.
- Оганова Л. В.*, см. Вартанян С. А.
- Олобиян Л. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Ордян М. Б.*, см. Акопян А. Е.
- Петросян В. П.*, электрическая проводимость каучуков—122.
- Пирекян С. К.*, см. Вартанян С. А.
- Погосян А. А.*, см. Гюльбудагян Л. В.
- Погосян Г. М.*, см. Мацоян С. Г. и Мнджоян О. Л.
- Погосян Р. К.*, см. Крмоян Т. В.
- Рашидян Л. Г.*, см. Аракелян С. В.
- Ростомян И. М.*, см. Акопян А. Н.
- Спакян Альб. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Саякян К. С.*, см. Костанян К. А.
- Сагоян Л. Н.*, о механизме работы окисно-никелевого электрода—3; влияние условий приготовления активной массы положительного электрода безламельного аккумулятора на его начальные электрические характеристики—473.
- Саркисян Г. Н.*, см. Бабян Г. Г.
- Саркисян М. А., Апиян С. С.*, поглощение доломитом ионов тяжелых металлов, I—393.
- Саруханян Э. Р.*, см. Чалтыкян О. А.
- Сафразбекян Р. Р.*, см. Терзян А. Г.
- Саядян А. Г., Кочарян К. С., Азизян А. Г., Казарян Ж. А.*, получение поливинилформальэтилаля из водной дисперсии поливинилацетата, II, влияние условий гидролиза водной дисперсии поливинилацетата на качество поливинилформальэтилаля—699.
- Силахтарян Н. Т.*, см. Азатян В. В.
- Соломина Л. П.*, см. Мнджоян А. Л.
- Степанян М. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Сукасян Р. С.*, см. Терзян А. Г.
- Тараян В. М., Арстамян Ж. М.*, соосаждение селена и теллура с гидроокисью железа, III, совместное соосаждение и осаждение селена и теллура—38; определение селена, теллура и золота в золото-содержащих электролитных шламах—623.
- *Мушегян Л. Г.*, к вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения, IV—45.
- *Мушегян Л. Г., Экимян М. Г.*, к вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения, V, исследование рений-роданидного комплексного соединения в сернистом растворе—296.
- Талишвили Б. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Тарханян А. С.*, см. Карапетян Н. Г.

- Татевосян Г. Т., см. Терзян А. Г.
 Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Эмекджян С. П., замещенные гидразиды 3-(2-метил-4-карбоксиниголил-3)-пропионозой кислоты—235.
 Терзян А. Г., см. Татевосян Г. Т.
 Терзян А. Г., Когодовская А. А., Татевосян Г. Т., производные индола, XIII, 10-карбметоксирутекарпин—230.
 —Сафразбкян Р. Р., Сукасян Р. С., Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т., производные индола, XIV, аналоги гортиаминна—567.
 Токмаджян Р. В., см. Вартанян С. А.
 Тосунян А. О., см. Вартанян С. А.
 Хажакян Л. В., см. Ароян А. А.
 Ханамирян А. А., см. Маввелян М. Г.
 Хачатрян Н. Х., см. Ароян А. А.
 Чакрян Т. О., см. Довлатян В. В.
 Чалтыкян О. А., см. Бейлерян Н. М.
 Чалтыкян О. А., о рецензии на монографию „Купрокатализ“—462.
 —Бейлерян Н. М., Гукасян Т. Т., механизмы окисления формил-иона персульфатом в водных растворах в присутствии ионов Cu^{2+} —14.
 —Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р., влияние растворителя на скорость реакции перекиси бензонла с диэтиламином—21.
 Чолакян А. А., см. Мацоян С. Г.
 Чувилин А. В., см. Манусаджян В. Г.
 Чухаджян Г. А., Вогканян С. М., Мигранян Т. Ш., Карапетян Н. Г., сополимеры ацетальдегида—466.
 Шагбатян Ш. Л., см. Вартанян С. А.
 Шахназарян Г. М., см. Ахназарян А. А.
 Шахназарян Г. М., Ахназарян А. А., Вогканян С. М., Дангян М. Т., взаимодействие α -замещенных γ -бутиролактон- γ -карбоновых кислот с дициандиамином—556.
 Экимян М. Г., см. Тараян В. М.
 Эмекджян С. П., см. Акопян А. Е. и Татевосян Г. Т.