

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԽՄԲԳՐԱԿԱՆ ԿԱԼԵԳԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (խմբագրի տեղակալ), Ա. Հ. Ալլուշյան,
Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (պատ. խմբագրի),
Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարայան, Մ. Գ.
Մանվելյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ал-
чуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, 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, Барекамутиян, 24

Տնայն քաղցրայն 15/Մ 1965 ց. Սոտնայն քաղցրայն 26/Մ 1966 ց.
ՎՓ 04538. Տոազ 499. Իզդ. 2614. Տիրաջ 660, սոտն 7 ս. լ.

Տիպոգրայն Իզատելտնայն ԱՄ Արմայնայն ՏՏՐ, Երևան, Բարեկամայն, 24

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Աճօրգանակամբ և անալիսիկ քիմիա

2. Գ. Իսրայան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Պ. Գյուլեաշյան, Է. Ա. Ստյամյան — 0° և 25°-ում $Na_2SiO_3-K_2SiO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-H_2O$ ջրաակոսպոնենտ փոխադարձ սխտանի լուծելիութայն զիագրամ	545
Վ. Մ. Թուռայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշումը	553
Մ. Հ. Սարգսյան, Ս. Ա. Ափիյան — Ծանր մետաղների իոնների կլանումը զոլոմիտով	558

Օրգանակամբ քիմիա

Մ. Հ. Ինցիկյան, Ռ. Հ. Այվազովա, Մ. Ժ. Հովակիմյան, Ա. Թ. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XXXIII. Ամոնիումային կոմպլեքսի ալկին-2-իլային լուրի իզոմերացումը 1,2-ալլիլնայինի	560
Մ. Հ. Ինցիկյան, Ռ. Բ. Միցայան, Ա. Թ. Բաբայան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XXXIV. Վերախրմամբ ման-նեղման ռեակցիայի կիրառումը չհագեցված կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզում	572
Մ. Բ. Սրդյան, Տ. Ա. Կապլ, Յա. Տ. Էյդուս — Կարբալկոքսիլման ռեակցիաներ: II. Մի շարք օլեֆինների և ցիկլոօլեֆինների հիդրոկարբիթօքսիլումը մրջնաթթվի օդնությամբ	578
Մ. Բ. Սրդյան, Յա. Տ. Էյդուս, Տ. Ա. Կապլ — Կարբալկոքսիլման ռեակցիաներ: III. Հաղեցած տիտանիումների կարբիթօքսիլումը մրջնաթթվի և մեթանոլի օդնությամբ	585
Մ. Գ. Ջսյիկյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Տ. Դանդյան — α -Տեղակալված- γ -ացետիլբուտիրալդեհիդների փոխազդեցությունը Գրինյանի ռեակտիվի հետ: I.	594
Մ. Գ. Ջսյիկյան, Է. Ա. Հարությունյան, Ռ. Հ. Թորյան, Օ. Հ. Սարգսյան, Մ. Տ. Դանդյան — Չհագեցած Ն-լակտոնների սինթեզ: II. 3-Ալկիլ (բենզիլ)-0-մեթիլ-3,4-դիհիդրո- α -պիրոնների ստացումը և ռեակցիաները	600
Յ. Ռ. Շիրոյան, Ա. Գ. Թերյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինզոլի սածնայաներ: XVI. 4-Մեթիլհամբիսի մի ջանի հատկությունների մասին	608

Քիմիակամբ սելեոլոգիա

Ս. Ա. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ռ. Լ. Միրումյան — Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակում: V. Ամոնիումի բիսուլֆատի և սպատիտային կոնցենտրատի փոխազդմամբ ազոտ-ֆոսֆորական բարդ պարարտանյութերի ստացում	618
---	-----

Կամբ հաղորդումներ

Յ. Ա. Բաբայան — Նիկելի օրթոսիլիկատի փոխներդրությունը իտաերրիումի օրթոսիլիկատի հետ	621
---	-----

Խրոնիկա

Ս. Ա. Բատիկյան — Հ. Գ. Հովհաննիսյան (ծննդյան 80-ամյակի առթիվ)	623
Ուղղումներ	626
Հեղինակների ցանկ	627
Հարվածների ցանկ	630

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян</i> — Диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O при 0 и 25°C	545
<i>В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян</i> — Спектрофотометрическое определение рения	552
<i>М. А. Саркисян, С. С. Алиян</i> — Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. II.	556

Органическая химия

<i>М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXIII. Изомеризация алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую	560
<i>М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXIV. Применение реакции перегруппировки-расщепления в синтезе эфиров ненасыщенных карбоновых кислот	572
<i>М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус</i> — Реакции карбалкокислирования. II. Гидрокарбметокислирование некоторых олефинов и циклоолефинов при помощи муравьиной кислоты	578
<i>М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал</i> — Реакции карбалкокислирования. III. Карбметокислирование насыщенных углеводородов при помощи муравьиной кислоты и метанола	585
<i>М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян</i> — О взаимодействии α -замещенных γ -ацетилбутиролактонов с реактивом Гриньяра. I.	594
<i>М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян</i> — Синтез непредельных δ -лактонов II. Получение и реакции 3-алкил (бензил)-6-метил-3,4-дигидро- α -пиранов	600
<i>Ф. Р. Широян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — Производные индола. XVI. О некоторых свойствах 4-метилгармина	606

Химическая технология

<i>С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. Л. Мирумян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. V. Получение азот-фосфорного сложного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония	615
--	-----

Краткие сообщения

<i>С. А. Бабаян</i> — Взаимодействие ортосиликата никеля с ортосиликатом иттербия	621
---	-----

Хроника

<i>С. А. Батикян</i> — А. Г. Иоаннисян (к 90-летию со дня рождения)	623
Исправления	626
Указатель авторов	633
Указатель статей	645

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

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

Диаграмма растворимости четверной взаимной системы
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C

Для выяснения роли карбонатов натрия и калия в процессе кристаллизации девятиводного метасиликата натрия нами исследована четверная взаимная система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, которая складывается из следующих трехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

На основании ранее изученных систем $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [1] и литературных данных по системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [2] можно приступить к исследованию четверной взаимной системы.

Экспериментальная часть

Пересыщенные растворы готовились путем добавления и полного растворения при более высокой температуре (60—70°C) одного из компонентов к растворам, имеющим эвтонический состав трехкомпонентных систем. Исходными продуктами были: метасиликат натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) марки „хч“, углекислый калий и натрий марки „чда“.

Время установления равновесия определялось путем периодического аналитического контроля за составом жидкой фазы. В среднем образцы выдерживались 15 дней, контрольные образцы — около месяца.

После извлечения ячейки из термостата осуществлялось быстрое отделение фильтрата от осадка. В некоторых случаях часть осадков центрифугировалась. При изменении состава твердой фазы снималась термограмма на пирометре Курнакова.

Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 0°C. Полученные данные, приведенные в таблице 1, пересчитаны на солевой состав (сделанный по принципу преимущественного связывания ионов в менее растворимые соли и носящий поэтому условный характер) и состав в ионных процентах

Таблица 1

Данные по растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 0°C

Состав фильтрата в вес. %/о				Состав солей в вес. %/о							Ионные проценты				Сумма солей на 100 молей H_2O	Состав твердой фазы в вес. %/о					Состав осадка
Na_2O	K_2O	SiO_2	CO_2	Na_2SiO_3	K_2SiO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3	Σ солей	H_2O	Na^+	K^+	SiO_3^-	CO_3^-	Na_2O		K_2O	SiO_2	CO_2	влажн. по разл.		
7,10	—	4,20	2,90	9,16	—	5,90	—	15,06	84,94	100,0	—	57,70	42,30	3630	17,30	—	12,30	5,10	65,30	тв. р-р + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
4,55	—	1,50	3,00	3,06	—	6,15	—	9,21	90,79	100,0	—	30,12	69,80	6070	37,10	—	6,45	12,75	41,80	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + тв. р-р	
5,96	2,91	5,45	3,37	10,97	—	3,28	4,27	18,57	81,48	79,30	20,40	58,90	40,60	5000	15,90	0,53	15,30	3,25	65,02	тв. р-р + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
7,12	4,47	4,97	5,13	10,10	—	5,04	6,63	21,71	78,73	72,87	27,11	46,32	53,60	2460	16,24	0,97	16,10	0,45	64,90	·	
8,28	4,92	5,02	5,50	10,85	—	5,54	7,22	23,61	76,39	73,88	27,05	45,85	54,10	2207	17,16	1,84	17,05	0,84	73,15	·	
8,74	7,81	5,35	8,85	10,37	—	8,80	11,46	30,63	69,37	66,86	33,06	33,88	66,12	2800	17,30	1,42	16,81	0,66	63,70	·	
10,41	9,60	5,75	10,10	11,30	—	9,71	14,10	35,11	64,89	64,10	35,70	32,20	67,60	1700	16,47	2,86	16,06	1,34	63,17	·	
13,48	12,49	6,24	14,45	12,66	—	12,50	19,33	44,49	55,51	62,30	37,50	29,30	70,50	856	15,30	4,18	13,73	1,91	61,78	тв. р-р + $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $+\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
17,63	21,49	6,24	17,64	—	23,80	30,14	10,57	64,51	35,49	56,20	44,60	27,90	69,60	364	19,14	1,82	14,28	0,85	63,91	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	
21,85	29,62	7,65	21,95	15,83	—	21,81	43,57	81,21	18,79	51,50	48,50	19,80	80,00	127	12,50	20,82	0,47	17,6	48,61	·	
12,45	16,70	3,35	13,95	6,70	—	15,50	24,57	46,77	53,23	52,96	47,00	14,51	85,45	790	12,14	21,74	0,48	18,44	47,21	·	
22,01	31,25	4,70	27,89	—	11,98	37,62	35,23	84,83	15,17	48,40	51,60	11,20	88,60	122	11,44	19,46	0,29	16,96	51,85	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ + $+\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
22,47	32,30	2,20	27,42	4,58	—	34,33	47,50	86,41	13,59	51,20	48,78	5,39	94,54	107	11,74	21,90	0,66	18,05	47,65	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
21,86	32,98	1,63	30,88	3,27	—	35,58	48,50	87,35	12,65	50,60	49,20	3,60	96,20	90	11,50	22,10	0,31	18,23	47,56	·	
17,26	33,90	0,46	27,61	0,93	—	29,54	48,73	79,20	20,80	44,20	55,60	—	100,0	180	12,74	21,40	0,75	18,60	46,51	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
11,55	37,40	—	13,02	—	—	13,30	55,00	76,80	23,30	32,70	67,30	11,70	88,30	220	12,27	21,75	0,31	18,70	46,97	$\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
12,50	34,03	2,34	21,35	—	6,00	14,10	50,00	70,00	29,90	24,90	75,10	7,30	92,70	310	0,25	38,40	0,25	7,95	43,15	·	
1,02	34,50	—	16,75	—	—	1,75	50,80	52,50	47,50	4,20	95,80	—	100,0	538	0,36	37,80	0,65	18,50	42,69	·	
15,79	5,27	11,77	5,50	—	22,47	8,42	7,75	38,64	61,36	24,90	80,30	25,96	74,00	570	0,22	38,80	0,21	18,12	42,65	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	
14,67	7,17	10,00	6,66	—	20,07	7,88	10,55	38,50	61,30	26,43	73,57	46,43	53,57	1217	17,05	1,72	17,95	1,30	61,88	·	
21,29	16,50	0,79	3,58	—	33,00	7,69	1,17	41,86	58,14	23,57	75,80	70,66	28,46	1100	0,33	39,70	0,50	19,75	39,82	·	

Диаграмма растворимости (рис. 1) построена по методу Йенекё. Составы твердых фаз определены как методом Шрейнемакера, так и анализом осадка после его центрифугирования. Вершины квадратов являются изобразительными точками составов Na_2SiO_3 ; Na_2CO_3 ; K_2SiO_3 ; K_2CO_3 . Были установлены поля кристаллизации следующих твердых фаз: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; твердых растворов Т на основе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

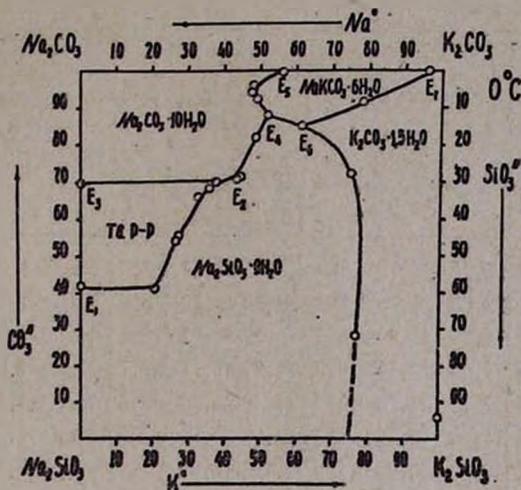


Рис. 1.

Поля выделения твердых фаз были ограничены следующими ветвями совместных кристаллизаций: ветвь $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов — Т (от E_1 до E_2); ветвь твердых растворов — Т и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (от E_3 до E_2); ветвь $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (от E_2 до E_4), ветвь $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (от E_3 до E_4), ветвь $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (от E_4 до E_5), ветвь $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (от E_5 до E_6) и ветвь $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Образование двойной соли — карбоната калия и натрия было подтверждено также путем анализа центрифугированных осадков из этой области (табл. 2). Как и ранее, поле кристаллизации K_2SiO_3 отсутствует и ветвь, отвечающая совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, на определенной концентрации (около 72% SiO_2) обрывается. Наибольшей площадью обладает поле кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Эвтоническая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов Т, точка E_2 — совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, твердых растворов — Т и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, точка E_3 — совместной кристаллизации твердых растворов — Т и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, точка E_4 — совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, точка E_5 — совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Точка E_6 — совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, точка E_7 — совместной кристаллизации $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Итак,

диаграмма растворимости взаимной четверной системы Na_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2SiO_3 — K_2CO_3 — H_2O при 0°C имеет пять полей кристаллизации, ограниченных семью линиями одновременной кристаллизации двух соединений, тремя эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации трех соединений и четырьмя эвтоническими точками, отвечающими совместной кристаллизации двух соединений.

Таблица

Состав осадка не центрифуг. в вес. %/°/°			Состав осадка центрифуг. в вес. %/°/°					Уменьш. содержания SiO_2 в %	Состав осадка
Na_2O	K_2O	SiO_2	Na_2O	K_2O	SiO_2	CO_2	Влажность		
6,81	27,15	1,22	12,27	21,75	0,308	18,70	46,97	75,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
9,03	24,53	0,81	12,03	21,38	0,201	18,39	47,99	75,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
7,84	25,64	2,27	11,74	21,90	0,663	18,09	47,61	70,8	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2\text{K}_2\text{O} \cdot 2,3\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
9,11	23,80	2,33	11,50	22,17	0,309	18,31	47,71	86,7	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2\text{K}_2\text{O} \cdot 2,2\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
9,54	22,05	2,87	12,13	21,74	0,480	18,40	47,25	83,3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
10,00	20,42	3,38	11,44	19,46	0,287	16,96	51,81	91,5	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{CO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
9,80	20,45	5,64	12,50	20,82	0,470	18,25	47,96	91,6	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Среднее значение									$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,15\text{K}_2\text{O} \cdot 2,1\text{CO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Было проведено термографическое исследование центрифугированных твердых фаз. Осадок из области кристаллизации $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет три эндотермических эффекта: при 35 , 100 и 675°C . Из них первый связан с плавлением кристаллогидрата, второй — с обезвоживанием и третий — с плавлением безводного калий-натрий карбоната.

Указанные эндотермические эффекты совпадают с эффектами полученными при записи термограммы калий-натрий углекислого марки „хч“ (38 , 120 , 680°C).

Изотерма растворимости системы Na_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2SiO_3 — K_2CO_3 — H_2O при 25°C (табл. 3, рис. 2). По количеству и составу твердых фаз данная изотерма полностью совпадает с изотермой 0° .

Незначительному изменению подверглись только площади поля кристаллизации; так, были установлены следующие поля кристаллизации: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, твердых растворов Т на основе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, ограниченные семью линиями одновременной кристаллизации двух соединений. Эвтонические точки диаграммы растворимости E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 и E_7 по составу твердых фаз аналогичны изотерме при 0°C .

Так, поле кристаллизации твердых растворов — Т несколько увеличилось, уменьшилось поле кристаллизации $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок из этого поля кристаллизации состава $\text{Na}_2\text{O} — 11,18\%$, $\text{K}_2\text{O} — 22,42\%$, $\text{CO}_2 — 16,18\%$, $\text{SiO}_2 — 1,85\%$ и $\text{H}_2\text{O} — 48,3\%$ был подвергнут центр

Данные по растворимости в четверной взаимной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав фильтрата в вес. %/о				Состав солей в вес. %/о							Ионные проценты				Сумма солей на 100 молей H_2O	Состав твердой фазы в вес. %/о					Состав осадка
Na_2O	K_2O	SiO_2	CO_2	Na_2SiO_3	Na_2CO_3	K_2SiO_3	K_2CO_3	Σ солей	H_2O	Na^+	K^+	SiO_3	CO_3	Na_2O		K_2O	SiO_2	CO_2	вл. по разн.		
19,63	—	4,50	10,60	9,13	25,6	—	34,73	65,27	100,00	—	23,8	76,2	1150	34,93	—	5,9	21,27	37,90	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} +$ + тв. р-р		
9,56	—	8,5	0,61	17,21	1,47	1,47	—	18,67	81,33	100,00	—	91,5	8,5	3000	22,20	—	21,0	0,48	56,70		
11,98	2,39	10,10	1,10	20,50	—	—	3,49	26,67	73,33	88,20	11,80	77,0	23,0	1870	20,79	0,77	20,19	0,66	57,41		
13,51	3,96	10,60	3,55	21,50	4,34	—	5,78	31,62	68,38	83,80	16,20	67,80	12,20	1560	19,87	0,56	19,30	1,47	58,80		
13,59	6,55	9,87	5,33	19,14	6,64	—	9,56	35,34	64,66	76,50	23,50	54,50	45,90	1070	20,23	1,07	18,60	1,00	59,10		
16,98	8,44	10,60	7,20	22,02	9,86	—	12,32	45,20	54,90	75,60	24,40	49,10	50,90	840	20,19	1,86	19,30	0,65	58,00		
19,24	10,10	11,20	10,06	23,97	12,27	—	14,56	50,80	49,20	75,40	24,50	16,00	54,00	654	18,56	3,40	15,01	2,83	60,20		
16,28	9,74	9,12	10,24	18,97	12,15	—	14,18	45,30	44,70	72,30	27,42	41,66	58,28	683	19,07	1,82	19,10	0,91	59,09		
20,19	14,17	11,90	12,51	21,3	16,00	3,54	17,53	58,43	41,57	69,10	31,16	40,66	59,40	486	16,50	3,80	17,40	2,20	60,10		
27,3	13,0	12,3	18,4	25,00	25,00	—	30,0	80,00	20,00	66,90	33,20	35,8	64,2	169	18,90	2,10	19,10	1,3	58,60		
21,33	25,07	6,10	21,10	12,38	23,73	—	36,80	72,91	27,09	54,99	45,00	17,09	82,9	254	35,35	5,10	4,20	27,2	28,15		
22,64	27,65	6,20	24,10	12,58	27,8	—	40,59	80,97	19,03	55,78	45,09	15,60	84,27	102	31,80	6,86	5,5	21,44	34,40		
22,71	28,22	5,20	22,00	—	38,80	15,1	27,90	81,8	18,2	54,80	45,20	14,90	85,1	151	27,87	9,38	8,20	17,53	37,00		
23,0	28,66	6,90	25,00	12,58	28,42	—	42,07	83,07	16,93	54,90	45,11	16,70	83,2	13	28,10	8,50	7,5	18,50	37,40		
24,03	33,04	1,70	30,94	3,45	37,92	—	48,22	89,59	10,41	51,80	49,80	13,76	86,10	75	29,10	9,50	8,30	19,00	34,10		
24,39	34,58	0,74	22,70	1,60	40,23	—	50,48	92,31	76,90	51,84	48,16	11,70	88,30	50	23,74	14,59	3,50	16,67	41,10		
23,83	32,19	2,82	29,40	—	40,73	7,2	40,80	98,70	1,3	53,00	47,00	6,50	93,50	10	26,44	14,32	3,51	23,4	32,30		
25,31	34,77	2,3	32,31	4,67	41,59	—	50,76	97,02	2,98	54,00	46,04	4,76	95,22	21	11,06	22,43	1,49	17,42	47,14		
2,44	33,0	—	21,06	—	5,06	—	48,44	53,50	46,50	12,1	37,9	0	100	650	—	56,90	—	37,5	5,60		
10,36	11,1	—	16,35	—	21,42	—	16,35	37,77	62,22	63,00	37	0	100	1080	19,63	26,49	—	23,07	30,70		
6,34	17,75	2,21	—	—	13,1	5,52	21,10	44,78	55,28	35,60	64,4	10,0	90,00	882	11,18	22,49	1,49	17,46	42,42		
4,90	40,8	2,00	22,3	4,00	6,00	—	60,00	70,00	30,00	16,70	83,2	6,40	93,60	317	6,7	47,24	0,68	26,61	18,77		
9,85	40,8	3,65	25,7	7,50	12,50	—	0,00	80,00	20,00	41,60	58,4	19,10	90,90	180	0,45	51,78	0,47	23,85	23,40		
3,5	42,6	4,70	19,2	7,00	—	3,00	60,00	70,00	30,00	28,20	71,8	19,00	81,00	320	0,7	51,97	0,35	24,72	22,15		
11,20	40,8	7,00	22,2	14,00	6,00	—	60,00	80,00	20,00	19,40	80,60	25,80	74,10	180	0,2	52,17	0,25	25,72	21,59		
3,42	28,4	5,50	13,42	—	6,84	12,50	30,90	50,40	49,80	17,50	82,50	22,20	77,80	750	21,06	1,3	20,90	1,00	44,30		
13,35	29,6	9,10	21,05	—	26,70	22,20	24,00	52,90	47,10	17,10	82,90	37,70	62,20	684	20,50	1,37	20,30	0,80	57,03		

фугированию, в результате чего содержание Na_2O — возросло до 13,3%, CO_2 — до 20,64%, а содержание K_2O , SiO_2 и H_2O уменьшилось соответственно до 20,0%; 0,36% и 45,7%.

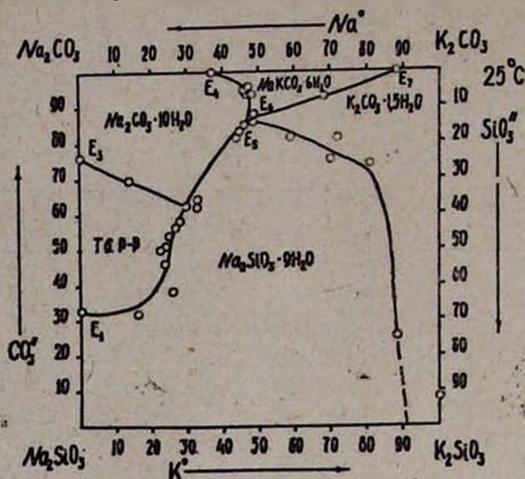
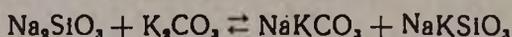
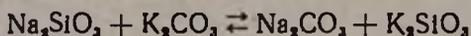


Рис. 2.

При расчете на один моль Na_2O получена формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2,2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Термограмма этих осадков хорошо совпадает с данными, полученными при 0°C .

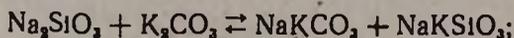
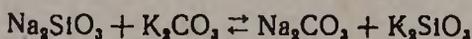
Таким образом, из полученных данных видно, что в зависимости от концентрации исходных компонентов в растворе в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ протекают две реакции:



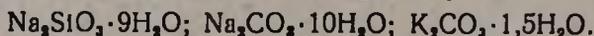
Подтверждением является осаждение $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из растворов, первоначально содержащих только Na_2SiO_3 и K_2CO_3 .

Выводы

Изучена изотерма растворимости четверной взаимной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C . Установлено, что а) в зависимости от концентрации и температуры протекают реакции:



б) происходит кристаллизация твердых фаз:



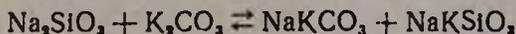
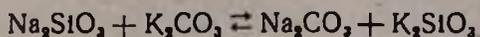
Հ. Գ. Բաբայան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ս. Պ. Գյուլեաշյան և Է. Ս. Սայաճյան

Օ ԵՎ 25°С-ՈՒՄ Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O
 ՔԱՌԱՎԱՍՊՊՈՆԵՆՏ ՓՈՒԱԴԱՐՁ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻՎԳՐԱՍ

Ա մ փ ա փ ու մ

Ուսումնասիրված է Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O քառակոմպոնենտ փոխադարձ սիստեմը 0 և 25°С-ում: Լուծելիության դիագրամը կառուցված է Իենելի եղանակով, իսկ պինդ ֆազի բաղադրությունը որոշված է Շրեյնմակերսի «մնացորդների» եղանակով, ինչպես նաև ցենտրիֆուգված նստվածքների անալիզով:

Սիստեմի բաղադրիչների կոնցենտրացիայից կախված՝ ընթանում են հետևյալ ռեակցիաները.



Նրկու ջերմաստիճանների համար էլ հաստատված են պինդ ֆազերի բյուրեղացման հետևյալ դաշտերը՝

ա) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացման դաշտ

բ) պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ հիման վրա

գ) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացման դաշտ

դ) $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացման դաշտ:

Բյուրեղացման այս դաշտերը սահմանափակվում են 2 միացությունների միաժամանակյա բյուրեղացման 7 գծերով: 3 էվտոնիկ կետերով, որոնք համապատասխանում են 3 միացությունների միաժամանակյա բյուրեղացմանը և չորս էվտոնիկ կետերով, որոնք համապատասխանում են 2 միացությունների միաժամանակյա բյուրեղացմանը:

25°С-ում Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O սիստեմի լուծելիության դիագրամը հիմնականում համընկնում է 0°-ի դիագրամի հետ, միայն ալտեղ փոքրացել է $\text{NaKCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ի բյուրեղացման դաշտը և մեծացել պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 303 (1961); М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 95 (1959); Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, С. С. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 221 (1963).
 2. С. Макаров, М. Шульгина Изв. АН СССР, ОХН 1940, 511.

УДК 543.42.062+546.719

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

Спектрофотометрическое определение рения

Для относительно больших (миллиграммовых) количеств рения предложены различные спектрофотометрические методы определения в ультрафиолетовой области спектра. К этим методам относится определение рения в виде K_2ReCl_6 — гексахлорорената [1]. Восстановление перрената в солянокислой среде с целью получения вышеуказанного соединения производится хлоргидратом гидразина [1] или хлоридом хрома [2] в горячем растворе концентрированной соляной кислоты. Максимум светопоглощения наблюдается при 281 *мк*.

Учитывая сложность весовых и объемных методов определения рения, мы решили разработать сравнительно простой спектрофотометрический метод определения, прежде всего изучив возможности получения гексахлорорената на холоду и в сравнительно короткий промежуток времени, применяя в качестве восстановителя хлорид олова (II).

Реакция перрената с хлоридом олова в солянокислой среде исследовалась и другими авторами [3], но последних интересовали оптические свойства полученных соединений в видимой области спектра. В ультрафиолете хлорид олова (II) обладает заметной абсорбционной способностью. Поэтому следовало прежде всего выяснить, насколько близки спектры поглощения гексахлорорената и хлорида олова (II), и можно ли найти в близком ультрафиолете узко ограниченную область спектра, где применяемый для восстановления перрената хлорид олова совершенно не проявлял бы способность к светопоглощению? Снятые с этой целью на спектрофотометре СФ-4А кривые светопоглощения приведены на рисунке 1.

Практически полное отсутствие светопоглощения для хлорида олова (II) наблюдается при длине волны в 370 *мк*. Раствор гексахлорорената при этой длине волны имеет еще заметную оптическую плотность и коэффициент молярного светопоглощения этого раствора, рассчитанный на основании данных рассматриваемого графика (рис. 1), равен 360, что вполне достаточно при определении миллиграммовых количеств рения. Далее необходимо было найти условия, при которых гексахлороренат не содержал бы продуктов своего гидролиза примерного состава $[ReCl_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ [3]. Поскольку последние обладают иными оптическими свойствами, их присутствие в исследуемом растворе гексахлорорената привело бы к отклонению от закона Бера.

С этой точки зрения следовало изучить влияние кислотности на светопоглощение получаемого с помощью SnCl_2 раствора гексахлорорената (рис. 2).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при сравнительно низкой кислотности (4 н. HCl) получаются растворы гексахлорорената, обладающие заметно большей оптической плотностью,

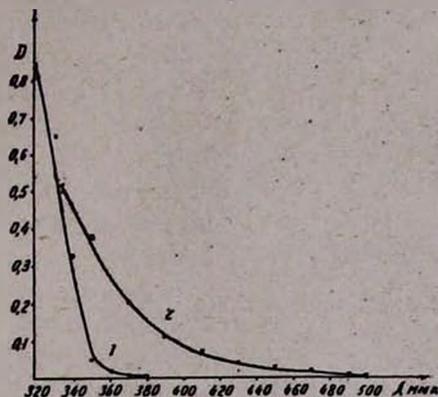


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов:
1. хлорида олова (II). ($C_{\text{SnCl}_2} = 0,2 \text{ M/l}$).
2. гексахлорорената ($C_{\text{Re}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$).

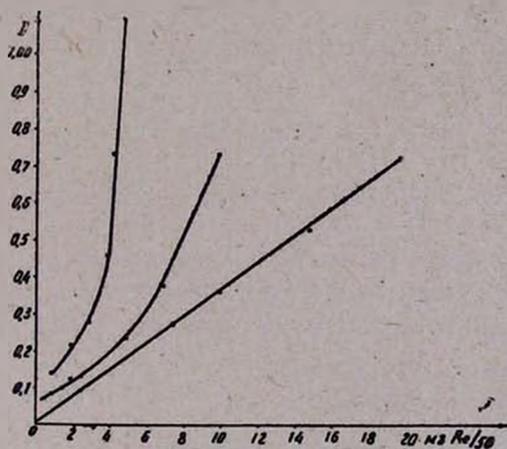


Рис. 2. Зависимость между концентрацией растворов гексахлорорената и их оптической плотностью (в 4,6 и 8 н. HCl).

которая, однако, развивается далеко не пропорционально их концентрации т. е. при указанной кислотности ввиду образования гидроксокомплексов подчиняемость закону Бееера не наблюдается*. С повышением концентрации соляной кислоты до 8 н., это явление пол-

* Измерения осуществлены на электрофотоколориметре ФЭК-56 при длине волны 364 мкм (2-ой светофильтр).

ностью устраняется. Оптическая плотность мгновенно достигает своего максимума и устойчива во времени. Реакция проводится на холоду.

При изучении влияния молибдена на светопоглощение гексахлорорената в 8 н. растворе HCl оказалось, что одновременное

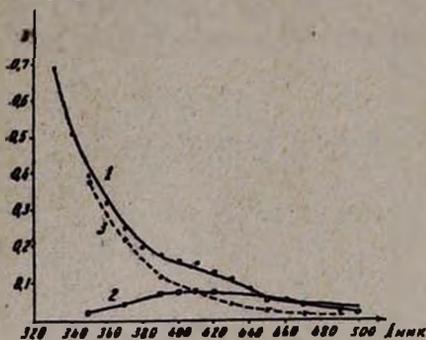


Рис. 3. Кривые светопоглощения растворов: 1. смеси, содержащей 0,3 мг рения и 3 мг молибдена в 25 мл, 2. 3 мг молибдена в 25 мл, 3. 0,3 мг рения в 25 мл.

присутствие в исследуемом растворе молибдена не повышает в заметной мере оптической плотности растворов гексахлорорената. Так, растворы молибдена (VI) с концентрацией, превосходящей концентрацию растворов рения в 10 раз, после восстановления их в 8 н соляной кислоте хлоридом олова обладают при длине волны в 370 мкм примерно в 10 раз меньшей оптической плотностью. При равном содержании в испытуемом растворе рения и молибдена влияние последнего почти не будет

сказываться, так как ошибка определения не превысит 1,0% (рис. 3).

Из вышеизложенного следует, что миллиграммовые количества рения можно очень быстро определить простым спектрофотометрическим методом. Метод может быть применен к определению рения в различных производственных растворах с относительно высоким содержанием этого элемента.

В ы в о д ы

Взаимодействие перрената с хлоридом олова (II) в 8 н. HCl протекает мгновенно на холоду и приводит к образованию гексахлорорената. Полученные в указанных условиях растворы гексахлорорената подчиняются закону Бэера, что позволяет применять этот метод для фотометрического определения миллиграммовых количеств рения

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 1 VII 1965

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Ռենիումի միլիգրամային քանակների սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման համար կիրառված է հեքսաքլորոռենատի առաջացման ռեակցիան: Վերջինս ստանում են աղաթթվային լուծույթում պերոքսիդի և անագի քլորիդի փոխազդեցութունից:

Աղաթթվի 8 ն. լուծույթում ռենկցիան ակնթարթորեն և պրակտիկորեն լրիվ ընթանում է սառը պայմաններում:

Հետազոտվող լուծույթների լուսակլանումը չափում են 365—370 մմ-ի տակ, որտեղ անաղի քլորիդը լուսակլանում չի տալիս: Ստացված լուծույթները հնթարկվում են Բեքերի օրենքին: Մոլիբդենի սահմանափակ քանակները չեն խանդարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Y. Meyer, Ch. Rulfs, *Analyt. Chem.* 27, 1387 (1955).
2. V. W. Meloche, R. Z. Martin, *Analyt. Chem.* 28, 1671 (1956).
3. E. K. Maun, N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2254 (1950).

М. А. Саркисян и С. С. Апяян

Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. II.

В первом сообщении были изложены результаты изучения Арзаканского доломита в качестве поглотителя ионов меди из раствора медного купороса [1]. Образцы того же доломита нами были испытаны в качестве поглотителя ионов хрома из раствора CrCl_3 .

Доломит брался как в сыром виде, так и обожженным при 700—750° и 750—800°C (до полного разложения карбоната магния). Испытывались по три фракции каждого вида с диаметрами частиц 0,5, 0,75 и 2 мм.

В растворах CrCl_3 — 1, 3 и 5%-ной концентраций методом весового анализа точно определена концентрация ионов Cr^{3+} . В 1%-ном растворе она равнялась $T_{\text{Cr}^{3+}} = 0,003382$, в 3%-ном — $T_{\text{Cr}^{3+}} = 0,010145$, и в 5%-ном — $T_{\text{Cr}^{3+}} = 0,017105$.

В первой серии опытов по 1 г поглотителя помещалось в конические колбы, обливалось 100 мл раствора CrCl_3 , встряхивалось в течение 10 минут и оставлялось на 24 часа. Затем из прозрачного слоя жидкости брались пробы и определялись оставшиеся количества ионов Cr^{3+} ; поглощенные количества определялись по разности с исходной концентрацией.

Результаты этой серии испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Доломит	Поглощено Cr^{3+} иона в мг на 1 г поглотителя из растворов с $T_{\text{Cr}^{3+}}$								
	0,003382			0,010145			0,017105		
	0,5 мм	0,75 мм	2,0 мм	0,5 мм	0,75 мм	2,0 мм	0,5 мм	0,75 мм	2,0 мм
сырой	255	253	241	725	721	720	1212	1210	1200
обожженный при 700—750°	316	311	265	811	791	751	1241	1224	1204
обожженный при 750—800°	325	312	269	836	795	755	1249	1233	1231

Данные таблицы 1 показывают прежде всего, что доломит проявляет высокую способность поглощать ионы Cr^{3+} , причем обожженные образцы поглощают заметно больше, чем сырой доломит. С повышением концентрации исходного раствора значительно увеличи-

вается количество поглощенного Cr^{3+} . Наконец, как отмечалось и раньше, чем больше общая поверхность поглотителя, тем больше его поглощающая способность.

В последующих опытах проверялось поглощение иона Cr^{3+} доломитом в условиях перколяционного фильтрования. Для этой цели брался сырой доломит с величиной частиц 0,75 и 2 мм, поскольку через более мелкий порошок раствор проходит с большим трудом. Испытуемый порошок определенного веса помещался в стеклянную трубку длиной около 30 см и диаметром 5 мм, и сквозь него с заданной скоростью пропускался раствор CrCl_3 4%-ной концентрации. Через каждые 25 минут из фильтрата брались пробы и определялись оставшиеся концентрации Cr^{3+} -иона. Опыт продолжался до тех пор, пока определяемая концентрация Cr^{3+} -иона в фильтрате становилась равной исходной. Результаты этих опытов сведены в таблице 2.

Таблица 2

Доломит	Размер частиц в мм	Количество поглотителя в колонке в г	Общее количество поглощенного Cr^{3+} -иона в г	Поглощено Cr^{3+} -иона в мг на 1 г доломита
сырой	0,75	26,5	19,2	724
сырой	2	27,5	17,3	629

Сравнение с данными таблицы 1 (при 3 и 5%-ной концентрации раствора CrCl_3) показывает, что в условиях фильтрации поглощаемость Cr^{3+} -иона меньше, чем в статических условиях.

Во всех проведенных опытах наряду с определением поглощенного количества ионов металла определялись также количества хлор-иона в растворе до и после окончания опыта. Определения показали, что количество хлор-иона не изменяется, следовательно, поглощается лишь Cr^{3+} -ион в обмен на соответствующие ионы (Mg^{2+} — преимущественно) поглотителя. Однако, ввиду того, что доломит создает основную среду, особенно повышенную после его обжига, возможно осаждение некоторого количества хрома из раствора в виде гидрата окиси.

В последней серии изучалось совместное поглощение ионов Cr^{3+} и Cu^{2+} испытуемыми образцами доломита. Опыты проводились в статических условиях. Брался 0,5 мм порошкообразного сырого и обожженного доломита и растворы CrCl_3 с концентрацией $T_{\text{Cr}^{3+}} = 0,002382$ и CuSO_4 с концентрацией $T_{\text{Cu}^{2+}} = 0,004194$.

Результаты опытов приводятся в таблице 3.

Таблица 3

Доломит	Поглощено (совместное) на 1 г доломита Cr^{3+} и Cu^{2+} -ионов в мг	
	Cr^{3+}	Cu^{2+}
сырой	150,4	63
обожженный при 700—750°C	153	76,5
обожженный при 750—800°C	155	90,9

При сравнении этих показателей с данными таблицы 1 (графа первая), а по меди — с ранее полученными данными [1], обнаруживается, что доломит поглощает значительно больше Cr^{3+} или Cu^{2+} в отдельности, чем при их совместном нахождении в растворе.

В ы в о д ы

Арзаканский доломит вполне удовлетворительно поглощает Cr^{3+} ион из чистых растворов солей хрома. Поглощаемость тем больше, чем выше концентрация этого иона в растворе. При контактировании раствора с поглотителем в статических условиях Cr^{3+} -иона поглощается сравнительно больше, чем при перколяционном фильтровании.

Отмечается совместное поглощение Cr^{3+} - и Cu^{2+} -ионов из раствора, содержащего CrCl_3 и CuSO_4 , но в сравнительно меньших количествах, чем поглощение тех же ионов в отдельности.

Арзаканский доломит, как дешевый природный материал, можно с успехом применить для нейтрализации кислых промышленных сточных вод, содержащих вредные ионы тяжелых металлов (меди, хрома). Практически удобен метод перколяционного фильтрования.

Ереванский государственный
университет

Поступило 10 XII 1963

Մ. Հ. Սարգսյան և Ս. Ս. Ափրյան

ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԼԱՆՈՒՄԸ ԴՈԼՈՄԻՏՈՎ

Ա մ փ ո փ ո յ մ

Արզաքանի դոլոմիտը քրոմի ազերի չրալին լուծույթներից միանգամա՛ն բավարար չափով կլանում է Cr^{3+} իոնը: Նրա կլանողական ունակու-թյունն այնքան ավելի բարձր է, որքան լուծույթի մեջ ավելի բարձր է սվյալ իոնի խտությունը: Դոլոմիտը ստատիկական պայմաններում լուծույթից համեմատաբար ավելի շատ Cr^{3+} է կլանում, քան պերկոլացիոն

Ֆիլտրման ժամանակ: Կլանումը կրում է իոնական բնույթ, բայց բացառված է, որ Cr^{3+} կարող է նստել նաև հիդրօքսիդի ձևով:

Cr^{3+} և Cu^{2+} պարունակող լուծույթից Արզաքանի դոլոմիտը միաժամանակ կլանում է այդ երկու իոնները, բայց ավելի քիչ քանակությամբ, քան նույն իոնների առանձին-առանձին առկայության դեպքում:

Արզաքանի դոլոմիտը, որպես էժան բնական նյութ, կարելի է հաջողությամբ կիրառվել ծանր մետաղների (պղինձ, քրոմ) վնասակար իոններ պարունակող արդյունաբերական կիզոտա թթու ջրերը չեզոքացնելու համար: Ընդ որում գործնականորեն հարմար է պերկրլյացիոն ֆիլտրման մեթոդը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Саркисян, С. С. Апиян, Изв. АН АрмССР, ХИ 17, 393 (1964).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

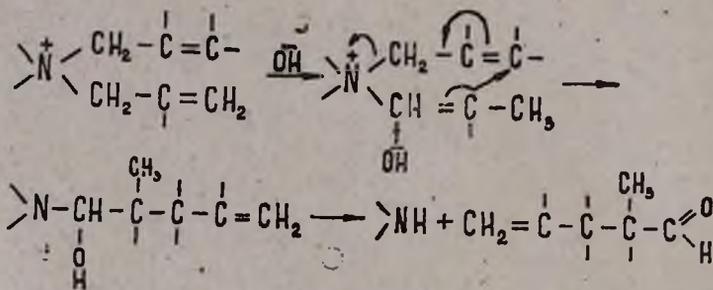
УДК 542.952.1+547.333.4

М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакимян и А. Т. Бабаян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXIII. Изамеризация алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую

Было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие две группы аллильного типа, одна из которых не содержит алкильного заместителя в γ -положении к азоту, под действием водной щелочи отщепляют вторичный амин с образованием карбонильного соединения за счет групп аллильного типа [1] согласно схеме:



Можно было ожидать аналогичной картины и в случае аммониевых солей, содержащих наряду с группой аллильного типа также и группу с β, γ -тройной связью по схеме:

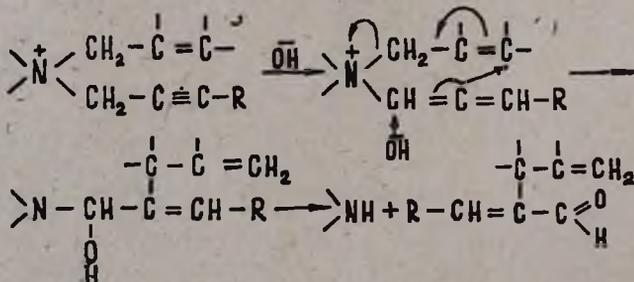


Таблица 1

Результаты щелочного расщепления солей, содержащих группу с β,γ -тройной связью наряду с группой аллильного типа

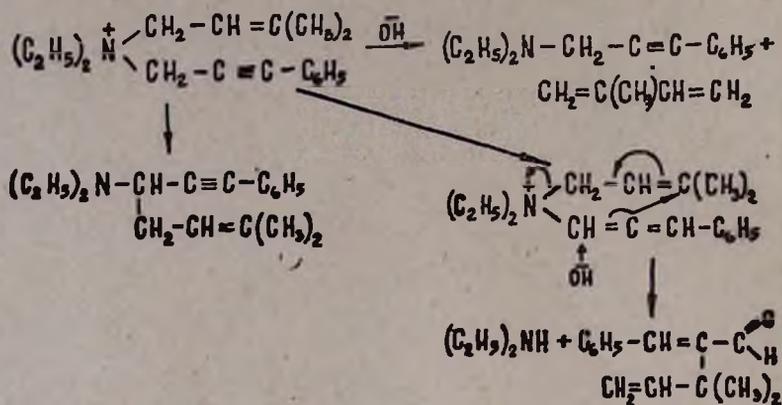
Исходные соли	% ионного галоида в соли (% N)		Продукты реакции (выход в %)	Т. пл. твердых производных в °С		
	найдено	вычислено		пикрат	хлоргидрат	2,4-динитрофенилгидразон
1	2	3	4	5	6	7
$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIa)} \end{array}$	32,30	32,52	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \quad (8) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (78) \\ \text{CHCH}_3 \\ \parallel \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (5) \end{array}$		217 190*	155
$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIr)} \end{array}$	15,56	15,47	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \quad (6) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad (67) \\ \text{CHCH}_3 \\ \parallel \\ \text{OHCCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (5) \end{array}$	101	217	117
$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIa)} \end{array}$	34,80	34,48	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \quad (34) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (24) \\ \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (6) \end{array}$		217* 190*	132
$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIb)} \end{array}$	32,34	32,52	$\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \quad (52) \\ \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 \quad (25) \end{array}$		217	142

1	2	3
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIв)} \end{array} $	(5,48)	(5,69)
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IIIг)} \end{array} $	(5,50)	(5,38)
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CC}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IIIд)} \end{array} $	12,87	12,17

* Т. пл. бромгидрата.

** Т. пл. пикрлоната.

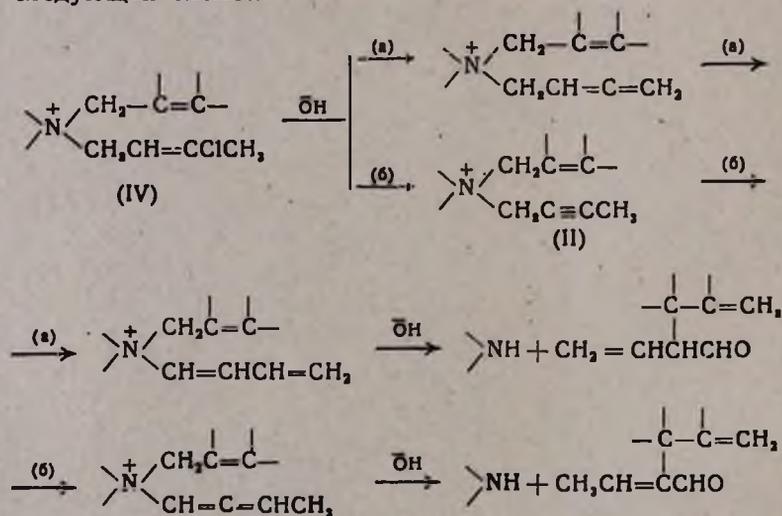
4	5	6	7
$(C_2H_5)_2NH$ (44)		217	
$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ OHCCCH_2C(CH_3)=CH_2 \end{array}$ (20)			142
$(C_2H_5)_2NH$ (49)		217	
$(C_2H_5)_2NCH_2CH=C(CH_3)_2$ (7)	101		
$\begin{array}{c} CH_2 \\ \\ OHCCC(CH_3)_2CH=CH_2 \end{array}$ (14)			138
$(C_2H_5)_2NH$ (8)		217	
$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2NCH_2C \equiv CC_6H_5 \\ \\ CH_2CH=C(CH_3)_2 \end{array}$ (40)		121	
$(C_2H_5)_2NCHC \equiv CC_6H_5$ (16)	229**		
$\begin{array}{c} CHC_6H_5 \\ \\ OHCCC(CH_3)_2CH_2CH_2 \end{array}$ (6)			129-130



Были изучены также соли IV, в которых вместо группы с ацетиленовой связью имеется 3-хлорбутен-2-ильная группа.

Ранее было показано, что аммониевые соли, содержащие 3-хлорбутен-2-ильную группу, при взаимодействии с водной щелочью отщепляют наряду с хлоропреном также и винилацетилен — т. е. продукт дегидрохлорирования-расщепления [2].

Результаты взаимодействия солей IV с водной щелочью приведены в таблице 2. Как видно из этих данных, в качестве безазотистого продукта реакции перегруппировки-расщепления образуются два изомерных альдегида. Образование последних может быть выражено следующей схемой:



Таким образом, можно считать, что получены экспериментальные данные, свидетельствующие о реакции дегидрохлорирования 3-хлорбутен-2-ильной группы, хотя бы отчасти, и за счет протонизации водородных атомов δ -положения.

Из четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, не удалось подвергнуть реакции перегруппировки-

Таблица 2

Результаты щелочного расщепления солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу наряду с группой аллильного типа

Исходные соли	% ионного галонида в соли (% N)		Продукты реакции (выход в %)	Т. пл. твердых производных в °C		
	найдено	вычислено		пикрат	хлоргидрат	2,4-динитрофенилгидразон
1	2	3	4	5	6	7
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(IVa)} \end{array} $	27,93	28,32	$ \begin{array}{ll} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} & (16) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & (75) \\ \text{CHCH}_3 & \\ \parallel & \\ \text{OHCCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & (14) \\ \text{CH} = \text{CH}_2 & \\ & \\ \text{OHCCCHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 & (15) \end{array} $		217 190*	155 190**
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{array} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVб)} \end{array} $	(5,55)	(5,55)	$ \begin{array}{ll} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} & (15) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3 & (74) \\ \text{CHCH}_3 & \\ \parallel & \\ \text{OHCCCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 & (4) \\ \text{CH} = \text{CH}_2 & \\ & \\ \text{OHCCCHCH}(\text{CH}_3)\text{CH} = \text{CH}_2 & (6) \end{array} $	82—83	217	140—142 172

1	2	3
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVB)} \end{array} $	13,63	14,08
$ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVr)} \end{array} $	15,61	15,40
$ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_2\text{CH} = \text{CClCH}_3 \end{cases} \\ \text{Cl}^- \\ \text{(IVд)} \end{array} $	13,15	13,35

Т. пл. бромгидрата.

** Т. пл. семикарбазона.

4	5	6	7
$(C_2H_5)_2NH$ (17)		217	
$C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3) = CH_2$ (70)	109		
CHCH ₃ 			
OHCCCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (5)			92
CH = CH ₂ 			
OHCCHCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (8)			135—137
$(CH_3)_2NH$ (10)	157		
$(CH_3)_2NCH_2C(CH_3) = CH_2$ (75)	106		
CHCH ₃ 			
OHCCCH ₂ C(CH ₃) = CH ₂ (7)			92
$(C_2H_5)_2NH$ (16)		217	
$(C_2H_5)_2NCH_2CH = C(CH_3)_2$ (74)	101		
CHCH ₃ 			
OHCCC(CH ₃) ₂ CH = CH ₂ (10)			113
CH = CH ₂ 			
OHCCHC(CH ₃) ₂ CH = CH ₂ (3)			147

-расщепления хлористый N-(3-хлорбутен-2-ил)-N-(3-метилбутен-2-ил)-пиперидиний и -пирролидиний. В обоих случаях были получены лишь продукты гофмановского отщепления.

Экспериментальная часть

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с двукратным в случае солей, содержащих пропаргильную и бутин-2-ильную группы, и трехкратным в случае солей, содержащих 3-хлорбутен-2-ильную группу, количеством 25%-ного водного раствора едкого кали нагревалась на песочной бане. Расщепление проводилось в основном при 100—115°.

Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержимому приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя извлекались неаминные продукты реакции. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием эфиром извлекались свободные амины. Полученные данные приведены в таблицах. Ниже приводится описание реакций расщепления тех солей, из которых образуются новые соединения.

Расщепление бромистого диэтилбутин-2-иламмония (IIa). Из 43,4 г (0,176 моля) соли IIa получено 0,1584 моля амина. Из этого количества выделены 1 г (7,8%) диэтиламина с т. кип. 55—60°/680 мм и т. пл. хлоргидрата 217°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 15,5 г (77,9%) диэтилаллиламина с т. кип. 103—105°/680 мм и т. пл. бромистоводородной соли 190°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получен 1 г (5,2%) 2-этилиденпентен-4-аля; т. кип. 72°/45 мм и 152°/680 мм, d_4^{20} 0,8858, n_D^{20} 1,4625; MR_D 34,17; вычислено 33,61. Найдено %: С 76,00, Н 9,00. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 76,36, Н 9,09. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 155° (из спирта).

По данным ИК-спектроскопии соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1652 и 3075 cm^{-1}), и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2585, 2751 и 1693 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтилбутин-2-ил-(3-метилбутен-2-ил)аммония (IIг). Из 56,2 г (0,245 моля) соли IIг получено 0,184 моля амина. Из этого количества выделены 1 г (5,6%) диэтиламина и 23 г (66,6%) диэтил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. 155—157°/680 мм и т. пл. пикрата 101°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 1,6 г (4,7%) 2-этилиден-3,3-диметилпентен-4-аля; т. кип. 72°/40 мм, d_4^{20} 0,8791, n_D^{20} 1,4429; MR_D 42,60; вычислено 42,85. Най-

дено %: С 77,46, Н 10,05. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 117° (из спирта). Озонированием и разложением продукта озонлиза перекисью водорода получены муравьиная (каломельная проба) и уксусная (проба на образование индиго [3]) кислоты.

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1640 и 3084 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2733 и 1688 см^{-1}).

Расщепление бромистого диэтилпропаргилаллиламмония (IIIa). Из $17,4\text{ г}$ ($0,075$ моля) соли IIIa получено $0,0715$ моля амина. Из этого количества выделено $0,0255$ моля (34%) диэтиламина и 2 г ($23,6\%$) диэтилаллиламина.

Получено $0,4\text{ г}$ ($5,5\%$) 2-метилпентен-4-аля; т. кип. $50-60^\circ/50\text{ мм}$, d_4^{20} $0,8625$, n_D^{20} $1,4471$, MR_D $29,74$; вычислено $28,99$. Найдено %: С $75,46$; Н $9,09$. $C_8H_{10}O$. Вычислено %: С $75,00$; Н $8,33$. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 132° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1649 и 3079 см^{-1}) и карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в области 1692 см^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено 4 г смолы. Найдено %: С $65,06$; Н $7,91$; N $3,85$.

Расщепление бромистого диэтилпропаргилкротиламмония (IIIб). Из $15,2\text{ г}$ ($0,062$ моля) соли IIIб получено $0,0569$ моля амина. Из этого количества выделено $0,032$ моля ($51,6\%$) диэтиламина.

Получено $1,7\text{ г}$ ($24,9\%$) 2-метилпентен-3-метилпентен-4-аля; т. кип. $48^\circ/50\text{ мм}$, d_4^{20} $0,8726$, n_D^{20} $1,4492$, MR_D $33,82$; вычислено $33,61$. Найдено %: С $75,70$; Н $9,40$. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С $76,36$; Н $9,09$. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1644 и 3079 см^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено $2,4\text{ г}$ смолы. Найдено %: С $75,85$; Н $9,27$.

Расщепление бромистого диэтилпропаргилметаллиламмония (IIIв). Из $13,75\text{ г}$ ($0,055$ моля) соли IIIв получено $0,0394$ моля амина. Из этого количества выделено $0,024$ моля ($43,6\%$) диэтиламина.

Получено $1,2\text{ г}$ ($19,8\%$) 2-метилпентен-4-метилпентен-4-аля; т. кип. $62-63^\circ/55\text{ мм}$, d_4^{20} $0,8772$, n_D^{20} $1,4557$, MR_D $34,00$; вычислено $33,61$. Найдено %: С $75,60$; Н $9,06$. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С $76,36$; Н $9,09$. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1639 и 3079 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2695 и 1699 см^{-1}).

Из остатка в реакционной колбе выделено $3,8\text{ г}$ смолы.

Расщепление бромистого диэтилпропаргил(3-метилбутен-2-ил)аммония (IIIг). Из 21,9 г (0,084 моля) соли IIIг получено 0,061 моля амина. Из этого количества выделено 0,041 моля (48,8%) диэтиламина и 0,8 г (6,7%) диэтил-3-метилбутен-2-иламина.

Получено 4,6 г (44,2%) 2-метилен-3,3-диметилпентен-4-оля; т. кип. 61—62°/50 мм, d_4^{20} 0,8760, n_D^{20} 1,4520, M_{RD} 38,09; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,40; Н 9,95. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 138° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы (интенсивное поглощение в областях 1644 и 3084 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2701 и 1698 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтил(3-фенилпропаргил)(3-метилбутен-2-ил)аммония. Из 34,7 г (0,119 моля) соли IIIд получено 0,1008 моля амина. Из этого количества выделено 0,01 моля (8,4%) диэтиламина, 9 г (40,5%) диэтил-3-фенилпропин-2-иламина с т. кип. 110—113°/10 мм и т. пл. хлористоводородной соли 121°, не давшей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [4], и 4,8 г (15,8%) амина — продукта перегруппировки Стивенса; т. кип. 152—156°/7 мм, d_4^{20} 0,9613, n_D^{20} 1,5497, M_{RD} 84,46; вычислено 83,21. Найдено %: С 85,12; Н 9,96; N 5,74. $C_{16}H_{23}N$. Вычислено %: С 84,70; Н 9,80; N 5,49. Т. пл. пикролоната 229°.

После перегонки аминных продуктов реакции в перегонной колбе осталось 5 г смолы. Найдено %: С 83,22; Н 8,66; N 3,54.

Из неаминных продуктов реакции получено 2,3 г (28,4%) изопрена с т. кип. 30—31°/680 мм, n_D^{20} 1,4170 и 1,5 г (6,4%) 2-бензилиден-3,3-диметилпентен-4-оля; т. кип. 135—137°/15 мм, d_4^{20} 1,0271, n_D^{20} 1,5449, M_{RD} найдено 61,60; вычислено 62,34. Найдено %: С 84,60; Н 8,29. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: С 84,00; Н 8,00. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 129—130° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1642 и 3070 cm^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2725 и 1688 cm^{-1}).

Расщепление хлористого диэтил(3-хлорбутен-2-ил)критиламмония (IVб). Из 78,1 г (0,31 моля) соли IVб получено 0,2967 моля амина. Из этого количества выделено 3,4 г (15,2%) диэтиламина и 29,5 г (74,9%) диэтилкритиламина с т. кип. 135—136°/680 мм и т. пл. пикрата 82—83°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Получено 1,7 г (4,4%) 2-этилиден-3-метилпентен-4-оля; т. кип. 59—62°/67 мм, d_4^{20} 0,8800, n_D^{20} 1,4685, M_{RD} 38,57; вычислено 38,23. Найдено %: С 77,43; Н 9,78. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 140—142° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1648 и 3067 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2701 и 1686 см^{-1}).

Получено также 2,4 г (6,2%) 2-винил-3-метилпентен-4-оля с т. кип. 70—72°/25 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 172°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [5].

Расщепление хлористого диэтил(3-хлорбутен-2-ил)металл-аммония (IVв). Из 52,9 г (0,21 моля) соли IVв получено 0,1908 моля амина. Из этого количества выделено 2,7 г (17,1%) диэтиламина и 18,9 г (70,9%) диэтилметалл-амин; т. кип. 124—126°/680 мм, d_4^{20} 0,8077, n_D^{20} 1,4402, M_{RD} 41,44; вычислено 42,61. Найдено %: С 75,00; Н 13,30; N 11,07. $C_8H_{17}N$. Вычислено %: С 75,58; Н 13,38; N 11,02. Т. пл. пикрата 109° (из спирта).

Получено 1,3 г (5%) 2-этилиден-4-метилпентен-4-оля; т. кип. 57—59°/67 мм, d_4^{20} 0,8873, n_D^{20} 1,4668; M_{RD} 38,80; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,63; Н 9,38. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 92° (из спирта).

Соединение содержит незамещенную винильную группу, не сопряженную с карбонильной группой (поглощение в областях 1648 и 3071 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу, сопряженную с двойной связью (поглощение в областях 2708 и 1689 см^{-1}).

Получено также 2 г (7,7%) 2-винил-4-метилпентен-4-оля; т. кип. 69—72°/25 мм, d_4^{20} 0,8883, n_D^{20} 1,4719, M_{RD} 38,45; вычислено 38,22. Найдено %: С 77,49; Н 9,70. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 135—137° (из спирта).

Соединение содержит незамещенные винильные группы, не сопряженные с карбонильной группой (поглощение в областях 1647 и 3084 см^{-1}) и альдегидную карбонильную группу (поглощение в областях 2729 и 1732 см^{-1}).

Выводы

Диэтиламониевые соли, содержащие как группу аллильного типа, так и группу с β,γ -тройной связью, под действием водной щелочи образуют наряду с продуктами гофмановского отщепления также продукты перегруппировки-расщепления. Этот факт свидетельствует об изомеризации алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую под действием водной щелочи.

Получены данные, свидетельствующие о протекании реакции дегидрохлорирования в 3-хлорбутен-2-ильной группе и за счет протонизации водородных атомов δ -положения.

Մ. Հ. 1-66իկյան, Ռ. Հ. Սյվազովա, Մ. Ժ. Հովակիմյան և Ս. Թ. Բաբայան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIII. Ամոնիումային կոմպլեքսի ալկիլ-2-իլային խմբի իզոմերացումը 1.2-ալլեկային

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ չորրորդային ամոնիումային աղերը, որոնք պարունակում են ալլիլային տիպի երկու խմբեր, որոնցից մեկը γ -դիրքում չունի ալկիլ տեղակալիչ, ջրային հիմքի հետ փոխազդելիս անջատում են երկրորդային ամին, առաջացնելով կարբոնիլային միացություն ի հաշիվ 2 ալլիլային տիպի խմբերի: Նման պատկեր կարելի էր սպասել նաև ալիպտիկ չորրորդային ամոնիումային աղերի դեպքերում, որոնք ալլիլային տիպի խմբի հետ միասին պարունակում են նաև β , γ -եռակի կապ ունեցող խումբ:

Այդ նպատակով ստացվել են I ընդհանուր ֆորմուլայի մի շարք չորրորդային ամոնիումային աղեր և փոխազդման մեջ են մտցվել ջրային հիմքի հետ: Ստացվել են միայն հոֆմանյան ճեղքման պրոդուկտներ. վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտներ չեն հայտնաբերվել:

Հոֆմանյան ճեղքման ռեակցիան արգելակելու նպատակով վերցրել ենք I աղի դիէթիլային անալոգները (II) և ապա՝ վերջիններիս բուտին-2-ի խումբը փոխարինվել է պրոպարգիլ խմբով:

Շույց է տրված, որ մինչդեռ II աղերի դեպքում վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի պրոդուկտների ելքը շատ փոքր է, III աղերի դեպքում այն անհամեմատ բարձր է:

Ուսումնասիրվել են նաև ալլիլային տիպի և 3-քլորբուտեն-2-ի խմբեր պարունակող մի շարք չորրորդային ամոնիումային աղեր (IV), որոնց վերամբարավորման-ճեղքման ռեակցիայի արդյունքում ստացված (ցածր ելքերով) երկու իզոմեր ալիլհիդրները ցույց են տալիս, որ 3-քլորբուտեն-2-ի խմբի դեհիդրոքլորումն ընթանում է ոչ միայն β դիրքի, այլև δ դիրքի ջրածնի ատոմների պրոտոնացման հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР, 36, № 2, 95 (1963).
2. А. Т. Бабаян, И. Я. Зурабов, ЖОХ, 25, 2445 (1955).
3. Ф. Файгл, „Капельный анализ органических веществ“, АН, Москва, 1962, стр. 466.
4. С. Mannich, Ber., 68, 418 (1933).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).

УДК 542.952.1+547.333.4+547.391

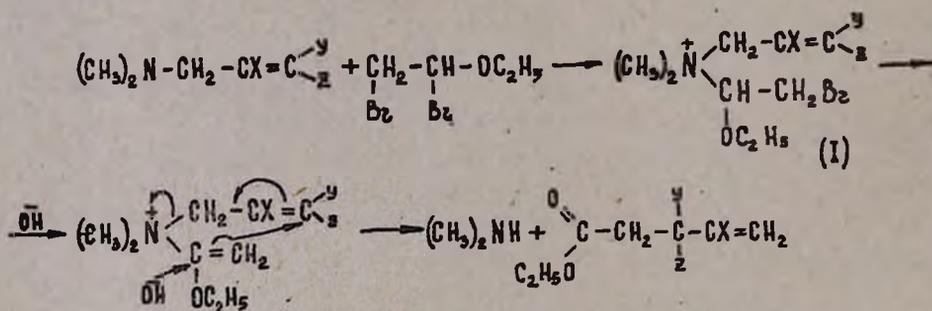
М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян и А. Т. Бабабян

Исследования в области аминов и аммониевых соединений

XXXIV. Применение реакции перегруппировки-расщепления в синтезе эфиров ненасыщенных карбоновых кислот

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с аллильного типа группой также и группу, способную к образованию α,β -непредельной связи, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки-расщепления с образованием карбонильного соединения за счет обеих названных групп [1].

В настоящей работе установлено, что реакция эта может быть успешно применена в синтезе не только ненасыщенных альдегидов и кетонов, но и эфиров карбоновых кислот. Синтез последних осуществлен, исходя из дибромида этилвинилового эфира по схеме:



Ia: X = Y = Z = H; Ib: X = Y = H; Z = CH₃; Ic: X = CH₃; Y = Z = H; Id: X = H; Y = Z = CH₃;

Как видно из приведенной схемы, в соответствии с полученными ранее данными [2], расщеплению солей общей формулы I предшествует реакция дегидробромирования.

В зависимости от числа и положения алкильных заместителей в аллильной группе в качестве продукта реакции перегруппировки-расщепления удастся выделить либо первоначально образующийся сложный эфир непредельной карбоновой кислоты, либо продукты его дальнейших превращений—свободную кислоту или γ -лактон. Так, при

щелочном расщеплении соли Ia, не содержащей алкильных заместителей в аллильной группе, получается исключительно карбоновая кислота, при наличии одного алкильного заместителя в γ -положении к азоту (соль Ib) значительная часть сложного эфира сохраняется и количество карбоновой кислоты резко падает. В случае же соли с двумя алкильными заместителями в γ -положении аллильной группы (Iг) ненасыщенный сложный эфир является единственным безазотистым продуктом реакции. Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными по влиянию алкильных заместителей на скорость щелочного гидролиза сложных эфиров [3].

Результаты расщепления солей Ia—г приведены в таблице.

Как видно из таблицы, при расщеплении соли с метильным заместителем в β -положении аллильной группы (Iв) в качестве основного безазотистого продукта реакции получается γ -лактон.

Изучалось также расщепление соли Iг спиртовым раствором алкоголята натрия. После подкисления реакционной смеси была получена 2,2-диметилбутен-3-карбоновая кислота.

Строение всех полученных новых соединений, вытекающее из схемы реакции, подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Общее описание реакции щелочного расщепления. Смесь испытуемой соли с трехкратным молярным количеством 25%-ного водного раствора щелочи нагревалась на водяной бане. Отгон собирался в титрованном растворе соляной кислоты. Остаток в реакционной колбе экстрагировался эфиром, эфирный экстракт прибавлялся к содержащему приемника, эфирный слой отделялся. Перегонкой эфирного слоя выделялся получающийся в реакции сложный эфир. Обратным титрованием солянокислого раствора определялось общее количество отщепившегося амина. Подщелачиванием и экстрагированием извлекались свободные амины. Для отделения вторичного амина к эфирному экстракту аминов прибавлялся акрилонитрил, и смесь оставлялась на трое суток. После удаления эфира остаток подвергался разгонке. Третичные амины отгонялись, их количество определялось титрацией. Количество диметиламина определялось по количеству образовавшегося диметил- β -цианэтиламина. Из остатка в реакционной колбе подкислением и экстрагированием эфиром извлекалась ненасыщенная карбоновая кислота или соответствующий γ -лактон.

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)аллиламмония (Ia). Из 22,3 г (0,07 моля) соли Ia получено 0,0682 моля амина. Из этого количества выделено 0,0357 моля (51%) диметиламина и 0,0134 моля (19,1%) диметилаллиламина, пикрат т. пл. 102°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Результаты расщепления солей

Исходные соединения	Ионный галогид в % (N в %)		Продукты расщепления (выход в %)
	найде- но	вычис- лено	
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(Ia)} \end{array}$	25,51 (4,78)	25,23 (4,42)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (51) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (19) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (47)
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(Iб)} \end{array}$	25,18 (4,66)	24,17 (4,23)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (48) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (15) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (40) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ (11)
$\begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \text{CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(Iв)} \end{array}$	25,45 (4,55)	24,17 (4,23)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (75) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (16) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ (56) $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{--- O ---}$
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \\ \text{(Iг)} \end{array}$	22,90 (4,47)	23,18 (4,06)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (55) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (29) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (16)
$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{)}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^* \\ \text{CH(OC}_2\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$			$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (62) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (38)

* Расщепление проводилось спиртовым раствором алкоголята натрия.

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,13 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 3,3 г (47,1%) бутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. 102—102,5°/30 мм, d_4^{20} 0,9904, n_D^{20} 1,4298, M_{RD} найдено 26,08; вычислено 26,35. Найдено %: С 60,13; Н 8,07. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00. Титрацией найдено М 100,75, вычислено М 100.

По данным ИК-спектроскопии соединение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1642 и 3079 см^{-1}) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1700, 1732 см^{-1} и выше 3100 см^{-1}).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)бутен-2-иламмония (Iб). Из 13,2 г (0,04 моля) соли Iб получено 0,0296 моля амина. Из этого количества выделено 0,019 моля (47,5%) диметиламина и 0,006 моля (15%) диметилбутен-2-иламина; иодмети-

лат, т. пл. 151° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,3 г (40,7%) этилового эфира 2-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $53-54^{\circ}/15$ мм, d_4^{20} 0,8718, n_D^{20} 1,4210, MR_D найдено 41,38; вычислено 40,26. Найдено %: С 67,29, Н 9,64. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 67,60; Н 9,86.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1647 и 3075 см $^{-1}$) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1093, 1153, 1228 и 1745 см $^{-1}$).

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,078 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 0,5 г (11%) 2-метилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. $103-104^{\circ}/24$ мм, d_4^{20} 0,9566, n_D^{20} 1,4295, MR_D найдено 30,70; вычислено 30,92. Найдено %: С 63,13; Н 8,74. $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: С 63,16; Н 8,77. Титрацией найдено М 114,7, вычислено М 114.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1648 и 3072 см $^{-1}$) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1716, 1720 и выше 3100 см $^{-1}$).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)металлиламмония (Iв). Из 19,1 г (0,058 моля) соли Iв получено 0,0421 моля (72,5%) диметиламина. Получено 1,3 г (15,7%) этилового эфира 3-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $91-92^{\circ}/62$ мм, d_4^{20} 0,9300, n_D^{20} 1,4269, MR_D найдено 39,14; вычислено 40,26. Найдено %: С 67,17; Н 9,50. $C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: С 67,60; Н 9,86.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1660 и 3072 см $^{-1}$) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1047, 1091, 1153 и 1745 см $^{-1}$).

В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,114 г-ат. ионного брома. Подкислением получено 3,7 г (55,9%) лактона 3-метилбутен-3-карбоновой кислоты, т. кип. $123-125^{\circ}/60$ мм, d_4^{20} 1,0297, n_D^{20} 1,4370, MR_D найдено 29,38; вычислено 29,37. Найдено %: С 63,06; Н 8,70. $C_8H_{10}O_2$. Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

Соединение не содержит незамещенной винильной группы. Обнаружена γ -лактонная группировка (интенсивное поглощение в областях 1772 и 1797 см $^{-1}$).

Расщепление бромистого диметил(1-этокси-2-бромэтил)3-метилбутен-2-иламмония (Iг). Из 12 г (0,0348 моля) соли Iг получено 0,0294 моля амина. Из этого количества выделено 0,019 моля (54,6%) диметиламина и 1,1 г (27,9%) диметил-3-метилбутен-2-иламина с т. кип. $113-116^{\circ}/680$ мм; пикрат т. пл. 102° , не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Получено 2,5 г (45,9%) этилового эфира 2,2-диметилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. $83-84^{\circ}/38$ мм, d_4^{20} 0,8800, n_D^{20} 1,4239, MR_D найдено 44,87; вычислено 45,20. Найдено %: С 68,81; Н 10,05. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,26.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1642 и 3080 см^{-1}) и сложноэфирную группировку (поглощение в областях 1122, 1202, 1234, 1728 и 1736 см^{-1}). В остатке в реакционной колбе титрацией обнаружено 0,07 г-ат. ионного брома. Подкислением кислоты не получено.

Расщепление бромистого диметил (1-этокси-2-бромэтил)3-метилбутен-2-иламмония (Iг) спиртовым раствором алкоголята натрия. К раствору 25,2 г (0,073 моля) соли 1 г в 25 мл абсолютного спирта прибавлен раствор 5 г натрия в 100 мл спирта. Выпавший осадок бромистого натрия через три дня отфильтрован (11 г, 73,1%), фильтрат перегнан на водяной бане. В отгоне титрацией обнаружено 0,0525 моля амина. Подкислением отгона, упариванием спирта и подщелачиванием остатка получено 0,045 моля (61,6%) диметиламина, выделенного в виде диметил- β -цианэтиламина с т. кип. 163—164°/680 мм; пикрат т. пл. 155°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено 3,5 г (37,4%) 2,2-диметилбутен-3-карбоновой кислоты; т. кип. 92—93°/7 мм; d_4^{20} 0,9536, n_D^{20} 1,4350, M_{R_D} найдено 35,02; вычислено 35,53. Найдено %: С 65,34; Н 9,82. $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,37.

Соединение содержит незамещенную винильную группу (поглощение в областях 1640 и 3079 см^{-1}) и карбоксильную группу (поглощение в областях 1714 см^{-1} и выше 3100 см^{-1}).

Выводы

Показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа 1-этокси-2-бромэтильную группу, под действием водной щелочи подвергаются сначала дегидробромированию, а затем реакции перегруппировки-расщепления за счет обеих названных групп.

В зависимости от числа и положения алкильных заместителей в аллильной группе в качестве продукта реакции перегруппировки-расщепления удается выделить либо первоначально образующийся сложный эфир ненасыщенной карбоновой кислоты, либо продукты его дальнейших превращений.

Մ. Հ. Իճճիկյան, Ռ. Բ. Միճառյան և Ա. Ք. Բաբայան

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

XXXIV. Վերախմբավորման ճեղքման ուսուցիչի կիրառումը
չնագեցված կարբոնաթթուների էսթերների սինթեզում

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Նախկինում ցույց էր տրված, որ ալիլալին խումբը պարունակող չոր-
որդային ամոնիումալին աղերը, որոնք ի վիճակի են ուսուցիչի ընթաց-
քում առաջացնել նաև α, β -չհագեցված խումբ, ջրալին հիմքի հետ փոխազդե-
լիս ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման ուսուցիչի, առաջացնելով
կարբոնիլալին միացություն ի հաշիվ նշված երկու խմբերի:

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ այս ուսուցիչն կարելի է
կիրառել նաև չհագեցած էսթերներ ստանալու համար: Կախված ալիլալին
խմբի ալիլ տեղակալիչների թվից և դիրքից, որպես վերախմբավորման-
ճեղքման ուսուցիչի արդյունք ստացվում են չհագեցած էսթեր կամ նրա
հետագա փոխանակման պրոդուկտ՝ β թու, γ -լակտոն:

Հետազոտվել է նաև I աղի ճեղքումը նատրիումի ալիտրատի սպիր-
տալին լուծույթով: Ռեակցիոն խառնուրդը β թվեցնելուց հետո ստացվել է
2,2-դիմեթիլբուտեն-3-կարբոնաթթու:

Ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН АрмССР, 34, № 2, 75 (1962); ЖОХ, 34, 411 (1964); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ДАН АрмССР, 35, № 4, 173 (1962); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Туманян, ДАН АрмССР, 36, № 2, 95 (1963).
2. А. Т. Бабаян, Л. Х. Гамбуриян, Э. О. Чухаджян, Э. С. Анян, ДАН АрмССР, № 5, 209 (1962); А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).
3. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений ИЛ, Москва, 1959, стр. 609.

М. Б. Ордян, Т. А. Каал и Я. Т. Эйдус

Реакции карбалкоксилирования

II. Гидрокарбметоксилирование некоторых олефинов и циклоолефинов при помощи муравьиной кислоты

В предыдущем сообщении описана реакция гидрокарбметоксилирования пентена-1 муравьиной кислотой при атмосферном давлении и найдена зависимость протекания реакции от условий ее проведения. Показано, что в результате реакции получают с выходом до 80% от исходного олефина смеси сложных эфиров, в которых содержание продуктов прямого гидрокарбметоксилирования — метиловых эфиров α, α -диметил- и α -этилмасляных кислот может составлять 90—98% [1].

В настоящей работе исследовалась реакция гидрокарбметоксилирования олефинов C_6-C_8 нормального строения и C_5-C_6 изостроения, а также циклоолефинов — циклопентена, циклогексена, некоторых 1-алкилциклопентенов и 1-алкилциклогексенов. α -Олефины C_6-C_8 нормального строения и гептен-2 превращались в смеси метиловых эфиров наряду со свободными карбоновыми кислотами. В опытах, в которых применялась в качестве катализатора 91,5%-ная серная кислота, выход сложных эфиров (B_6) составлял 34—38%, а при применении 96%-ной серной кислоты — увеличивался вдвое, практически независимо от числа С-атомов в молекуле олефина. Увеличение молярного отношения H_2SO_4 (96%-ной):олефин с 7,6 до 11,3 мало влияло на выход и состав продуктов реакции. В смесях эфиров содержалось 80—90% эфиров кислот, продуктов прямого гидрокарбметоксилирования, как правило, с преобладанием эфиров α, α -диметилалкановых кислот. Из гексена-1, однако, получены смеси эфиров, в которых содержалось 28—38% эфира α, α -диметилвалериановой, 35—45% эфира α -метил- α -этилмасляной и 5—10% эфира α -этилвалериановой кислот. В смесях эфиров, полученных из гептена-1 и гептена-2, также найдено 11—18% метилового эфира с третичным С-атомом — α -этилкапроновой.

Олефины изостроения: 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2, 3-метилбутен-1, 2-метилпентен-1 и 2-этилбутен-1 превращались в смеси сложных эфиров и кислот. В опытах с 91,5%-ной серной кислотой B_6 составлял 28—37%, а с 96%-ной кислотой — 55—78%. При применении 91,5%-ной серной кислоты полученные смеси эфиров почти нацело состояли из эфиров кислот C_5-C_{10} и выше, т. е. из производ-

ных продуктов диспропорционирования и полимеризации. В опытах с применением 96%-ной серной кислоты изомерные метилбутены реагировали практически одинаково: получались смеси метиловых эфиров с содержанием 32% эфира α, α -диметилмасляной, 1—3% эфира α -этилмасляной, 4—11% эфира триметилуксусной и эфиров кислот C_7 — C_{10} и выше.

Понижение концентрации серной кислоты, по-видимому, приводит к ослаблению реакции присоединения CO к ионам карбония, образующимся из олефина, в результате чего усиливаются процессы полимеризации и диспропорционирования и падает выход производных мономерной формы исходного олефина.

Из циклогексена получены с общим выходом 70—80% метиловые эфиры и карбоновые кислоты в отношении $\sim 3:1$. В смесях эфиров содержалось $\sim 80\%$ метиловых эфиров циклогексанкарбоновой и 1-метилциклопентанкарбоновой кислот в отношении 1,5—2:1. Из циклопентена получены с выходом 61% смеси эфиров и карбоновых кислот в отношении 4,5:1. В смесях метиловых эфиров содержалось 87% эфира циклопентанкарбоновой и $\sim 4\%$ эфира *цис*-декалинкарбоновой-9 кислоты, присоединяемого димера исходного циклоолефина 1-Метил-, 1-этил- и 1-пропилциклогексены превращены с выходами 60—86% в смеси сложных эфиров и карбоновых кислот в отношении 4,5—5:1. В полученных смесях метиловых эфиров содержание эфиров соответствующих 1-алкилциклогексанкарбоновых кислот падало от 41 до 23% с ростом бокового алкильного радикала исходного циклоолефина. 1-Этил- и 1-пропилциклопентены превращались с общим выходом 58—68% в сложные эфиры и карбоновые кислоты в отношении 4—4,5:1, причем полученные смеси эфиров почти целиком состояли из высокомолекулярных соединений, ближе не исследованных. В этих смесях удалось идентифицировать только 2,5—3,5% метиловых эфиров кислот, производных мономерной формы исходных циклоолефинов, претерпевшей расширение пятичленного цикла в шестичленный.

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены константы исходных углеводородов.

α -Олефины C_6 — C_9 были синтезированы из соответствующих алканолов переводением их при помощи уксусного ангидрида и хлористого ацетила в ацетаты и разложением последних при 460—490° над стеклянной ватой в токе азота [2]. Изомерные пентены получены с выходом $\sim 90\%$ дегидратацией 3-метилбутанола-1 над окисью алюминия при 370° [3]. Полученная смесь 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2 и 3-метилбутена-1 (5:12:3) разгонялась на колонке эффективностью 60 теоретических тарелок. Циклопентен и циклогексен получены дегидратацией циклопентансала [4], соответственно циклогексансала [5] над окисью алюминия при 400° с выходами $\sim 85\%$; 1-алкилциклопен-

тены и 1-алкилциклогексены — дегидратацией 1-алкилциклопентанолов, соответственно 1-алкилциклогексанолов нагреванием с безводной щавелевой кислотой с выходами до 75% [6]. Исходные циклические спирты, в свою очередь, получены магниорганическим синтезом из бромистых или йодистых алкилов и циклопентанона или циклогексанона с выходом 60—80% [7].

Таблица 1
Константы исходных олефинов и циклоолефинов

Углеводород	Т. кип. °C/760 мм	d_4^{20}	n_D^{20}
Тексен-1	63,4— 63,8	0,6732	1,3880
Гептен-1	93,4— 93,7	0,6972	1,4000
Гептен-2	98,1— 98,4	0,7035	1,4048
Октен-1	121,2—122,1	0,7152	1,4090
Нонен-1	145,5—146,8	0,7300	1,4160
2-Метилбутен-1	31,3— 31,5	0,6510	1,3782
2-Метилбутен-2	38,3— 38,5	0,6622	1,3873
3-Метилбутен-1	20,0	—	1,3643
2-Метилпентен-1	61,0— 61,3	0,6823	1,3919
2-Этилбутен-1	64,9	0,6894	1,3969
Циклопентен	43—44	0,7727	1,4231
Циклогексен	82—83	0,8109	1,4460
1-Этилциклопентен	106,2—107,9	0,7961	1,4420
1-Пропилциклопентен	131,2—132,0	0,8011	1,4442
1-Метилциклогексен	108,3—109,1	0,8114	1,4500
1-Этилциклогексен	135,6—136,2	0,8254	1,4567
1-Пропилциклогексен	154,8—156,0	0,8281	1,4580

Реакция гидрокарбметоксилирования проводилась по ранее описанной методике [1] с 0,5 моля неопределенного углеводорода при молярном отношении неопределенный углеводород:НСООН:СН₃ОН= =1:2:7,5. На 1 моль углеводорода брали 7,3—11,3 моля Н₂SO₄. Углеводород приливали к серной кислоте со скоростью 0,5 моль/час. Температура реакционной смеси при этом поддерживалась равной 2—3°. Методика анализа полученных из алифатических олефинов, циклопентена, циклогексена и 1-метилциклогексена смесей эфиров при помощи газожидкостной хроматографии также не отличалась от описанной ранее [8]. Смеси эфиров, полученные из прочих циклоолефинов, разгонялись на вышеупомянутой колонке, а фракции, кипевшие ниже 75°/4 мм, анализировались также методом газожидкостной хроматографии. Результаты гидрокарбметоксилирования олефинов С₆—С₉ нормального строения приведены в таблице 2, олефинов С₅—С₆ изостроения—в таблице 3 и циклоолефинов—в таблице 4.

Таблица 2
Гидрокарбметоксилирование олефинов C₆—C₉, нормального строения

Олефин	Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Молярное отношение H ₂ SO ₄ к олефину	Выход в % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, вес. %		
			сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	общее	α, α-диметил-алкановых	α-этилалкановых
Гексен-1	91,5	7,3	35,3	45,9	81,2	88	28+40*	~ 10
"	96	7,6	69,9	24,3	94,2	88	38+35*	~ 5
"	96	11,3	66,6	19,2	85,8	90	36+45*	~ 5
Гептен-1	91,5	7,3	36,4	45,8	82,2	82	51	18
"	96	7,6	71,3	21,1	92,4	92	59	16
"	96	7,6	72,1	18,0	90,1	84	58	12
"	96	11,3	63,3	32,5	95,8	85	56	11
"	96	11,3	72,0	19,0	91,0	72	58	11
Гептен-2	91,5	7,3	38,3	35,3	73,6	85	53	17
"	96	7,6	72,6	15,8	88,4	89	60	16
Октен-1	91,5	7,3	34,2	51,5	85,7	83	59	
"	96	7,6	72,6	17,4	90,0	80	69	
Октен-1**	96	11,3	82,0	10,3	92,3	90	76	
Нонен-1	91,5	7,3	34,8	48,9	83,7	71	41	не определено
"	96	7,6	72,9	20,0	92,9	82	47	
"	96	11,3	62,2	31,6	93,8	79	53	

* Второе число показывает содержание метилового эфира α-метил-α-этилмасляной кислоты.

** CH₃OH:C₈H₁₈=15:1.

Таблица 3
Гидрокарбметоксилирование олефинов C₃—C₆, изостроения

Олефин	Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Выход в % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %					
		сложных эфиров	карбоновых эфиров	суммарный	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
2-Метилбутен-1	91,5	28,0	27,9	55,9	6	8	4	2	2	—
"	96	73,4	10,6	84,0	11	32+2*	5	5	1	2
2-Метилбутен-2	91,5	31,2	26,0	57,2	7	7	4	3	—	—
"	96	78,4	12,4	90,8	10	32+3*	6	7	2	3
3-Метилбутен-1	91,5	29,7	31,6	61,3	6	7	4	3	1	—
"	96	55,3	18,2	73,5	4	32+1*	8	6	1	4
2-Метилпентен-1	91,5	36,6	32,3	68,9	6	7	7	3	—	—
2-Этилбутен-1	91,5	34,7	25,2	59,9	6	8	10	4	—	—

* Числа обозначают содержание метиловых эфиров α, α-диметилмасляной и α-этилмасляной кислот соответственно.

Таблица 4

Результаты гидрокарбметоксилирования циклоолефинов

Исходное соединение	Выход в %, от исходного циклоолефина или спирта				Метилвые эфиры карбоновых кислот	Содержание в полученных смесях эфиров вес. %
	метило- вых эфиров	карбо- новых кислот	общий			
Циклопентен	50	11	61		Циклопентакарбоновой Цис-Декалинкарбоновой-9	87 ~ 4
1-Этилциклопентен	46	12	58		1-Метилциклогексанкарбоновой	2,5
1-Пропилциклопентен	56	12	68		1-Этилциклогексанкарбоновой	3,5
Циклогексен	52	19	71		Циклогексанкарбоновой 1-Метилциклопентакарбоновой	51 27
1-Метилциклогексен	56	12	68		1-Метилциклогексанкарбоновой	41
1-Этилциклогексен	50	10	60		1-Этилциклогексанкарбоновой	26
1-Пропилциклогексен	70	16	86		1-Пропилциклогексанкарбо- новой	23

Таблица 5

Результаты разгонки смесей эфиров, полученных из соединений с пятичленным циклом

№ фракции	Интервал кипения °С/мм	Содержание фракции, вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	Примечания
Из 1-этилциклопентена					
1	42—45/5	2,5	—	1,4443	Фракция 1 представляет собой метиловый эфир 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты
2	45—88/4	1,2	—	1,4659	
3	88—92/4	3,3	—	1,4773	
4	92—95/4	12,3	0,8849	1,4820	
5	95—122/4	12,3	—	1,5010	
Остаток		68,4			
Из 1-пропилциклопентена					
1	20—22/10	3,1	—	1,4268	Фракция 2 содержит* 80% метилового эфира 1-этилциклогексанкарбоновой кислоты
2	52—53/4	4,2	—	1,4489	
3	53—99/4	1,1	—	1,4600	
4	99—103/4	5,1	0,8941	1,4817	
5	103—106/4	7,5	0,8820	1,4848	
6	106—128/4	8,3	—	1,5001	
Остаток		70,7	—	—	

* По данным хроматографического анализа.

Молярное отношение H_2SO_4 : углеводород в опытах таблицы 3 было 7,5:1, а таблицы 4—9,6:1.

Смеси метиловых эфиров карбоновых кислот C_5 — C_{10} , образовавшиеся из изоолефинов (табл. 3) в результате реакции диспропор-

ционирования, в основном содержали эфиры α, α -диметилалкановых кислот, наряду с небольшими количествами других разветвленных изомеров.

В таблице 5 приведен результат разгонки смесей эфиров, полученных из 1-этил- и 1-пропилциклопентенов.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция гидрокарбметоксилирования нормальных олефинов C_6-C_8 , изоолефинов C_5-C_8 и циклоолефинов с пятичленным и шестичленным циклами при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты с последующим добавлением метанола. Продуктами реакции являются сложные эфиры разветвленных карбоновых кислот наряду со свободными кислотами. Содержание карбоновых кислот в продуктах реакции падает с увеличением концентрации серной кислоты.

Нормальные олефины дают смеси метиловых эфиров кислот, имеющих на один углеродный атом больше, чем исходный углеводород. В них преобладают эфиры α, α -диметилалкановых кислот. Из изоолефинов, в основном, образуются метиловые эфиры высших кислот — производные продуктов полимеризации и диспропорционирования — выходы которых падают с увеличением концентрации серной кислоты за счет увеличения выходов производных мономерной формы олефина — метиловых эфиров α, α -диметилалкановых кислот.

Из циклопентена получен метиловый эфир циклопентанкарбонной кислоты, из циклогексена — смесь эфиров циклогексанкарбонной и 1-метилциклопентанкарбонной кислот (1,8:1), из 1-алкилциклогексенов — эфиры 1-алкилциклогексанкарбонных кислот. 1-Алкилциклопентены, в основном, превращались в высокомолекулярные соединения

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 15 X 1964

Մ. Բ. Օրդյան, Տ. Ս. Կառլ, Յա. Տ. Էյդուս

ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

II. Մի շարք օլեֆինների և ցիկլոօլեֆինների հիդրոկարբմեթոքսիլումբ մրջնաքթիլի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մրջնաթթվի օգնությամբ իրականացված է C_6-C_8 նորմալ օլեֆինների, C_5-C_8 իզոլեֆինների, ինչպես նաև հինգ ու վեց անդամանի ցիկլոօլեֆինների հիդրոկարբմեթոքսիլումբ մթնոլորտային ճնշման տակ, խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ:

Որպես ռեակցիայի պրոդուկտներ, ազատ կարբոնաթթուների հետ միասին, առաջանում են նաև ճյուղավորված կարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ,

որոնց մոլեկուլները ածխածնի մեկ ատոմ ավել են պարունակում, քան ելանյութ ածխաջրածիները: Մծմբական թթվի խտության աճին զուգընթաց նվազում է գոլացող ազատ կարբոնաթթուների քանակը:

Իզոօեֆիններից հիմնականում առաջանում են բարձրմոլեկուլային կարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ, որոնք հանդիսանում են պոլիմերացման և դիսպրոպորցիոնացման պրոդուկտների ածանցյալներ: Մծմբական թթվի խտության աճի հետ այդ էսթերների ելքը նվազում է և բարձրանում է α, α -դիմեթիլակլանաթթուների մեթիլային էսթերների ելքը:

Ծիկլոպենտենից ստացվում է ցիկլոպենտանկարբոնաթթվի մեթիլային էսթեր, ցիկլոհեքսենից — ցիկլոհեքսանկարբոնաթթվի և 1-մեթիլցիկլոպենտան կարբոնաթթվի մեթիլային էսթերների խառնուրդ (1,8 : 1), 1-ակլիցիկլոհեքսեններից — 1-ակլիցիկլոհեքսանկարբոնաթթուների մեթիլային էսթերներ:

1-Ակլիցիկլոպենտենի տիպի միացութույններից հիմնականում առաջանում են բարձրմոլեկուլային պրոդուկտներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 487 (1965).
2. A. van Pelt, J. Wibaat, Rec. trav. Chim. 60, 55 (1941).
3. A. W. Roy, Proc. Natl. Inst. Sci. India 12, 137 (1946).
4. Синтезы органических соединений. АН СССР, Москва—Ленинград, 1950, Сб. I, стр. 161.
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, 1949, 509.
6. S. Skraup, O. Binder, Ber. 62, 1135 (1929).
7. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, 45, 185 (1913).
8. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

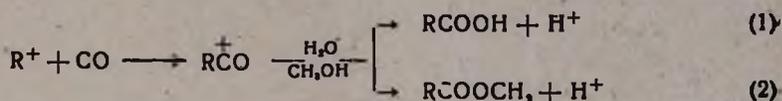
УДК 547.21+547.29+547.51+547.514.48

М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус и Т. А. Каал

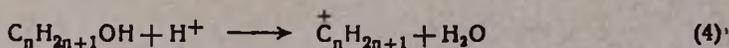
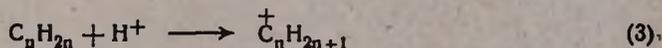
Реакции карбалкокислирования

III. Карбметоксилирование насыщенных углеводородов при помощи муравьиной кислоты и метанола

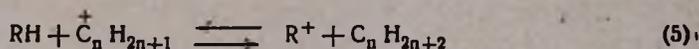
При взаимодействии окиси углерода с карбоний-ионами возникают ацилий-ионы, превращающиеся под действием воды или спиртов в карбоновые кислоты или их эфиры:



Карбоний-ионы могут образоваться в кислой среде из олефинов или спиртов:



либо из насыщенных углеводородов — доноров гидрид-ионов — в присутствии акцептора гидрид-ионов (А), в качестве которого могут служить олефины или спирты:



Донорами гидрид-ионов (Д) являются парафины или циклопарафины, содержащие атом водорода при третичном атоме углерода. В реакции гидридного перемещения (5) участвуют два карбоний-иона: $\overset{+}{C}_n H_{2n+1}$ и R^+ ; оба они могут вступать во взаимодействие с СО по реакциям (1) и (2). Поэтому получаются эфиры и кислоты, производные донора (П_Д) и производные акцептора (П_А) гидрид-ионов. Чем интенсивнее протекает реакция (5) с данной парой донора и акцептора, тем, по-видимому, больше должно быть отношение П_Д/П_А.

Ранее уже сообщалось о синтезе эфиров карбоновых кислот из насыщенных углеводородов и окиси углерода под давлением в присутствии акцептора гидрид-ионов и концентрированной серной кислоты в качестве катализатора [1]. Наряду с эфирами в некотором количестве образовывались свободные карбоновые кислоты по реакции (1) за счет воды, содержавшейся в серной кислоте [2]. Было показано, что выход метиловых эфиров карбоновых кислот, производных насыщенного углеводорода RH, зависит от природы как донора, так и акцептора гидрид-ионов. Наиболее эффективным из исследованных акцепторов гидрид-ионов в паре с 2-метилбутаном и

метилциклогексаном оказался 2-метилпропанол-2. В его присутствии молярное отношение P_d/P_A достигало при проведении первой стадии реакции при давлении 4—6 атм. CO соответственно 13,3 и 4,3. Это отношение повышалось при снижении давления CO и увеличении количественного отношения донора к акцептору (изобутилену). Из *n*-гексана сложных эфиров не образовалось.

В настоящей работе исследовалось карбметоксилирование ряда насыщенных углеводородов: метилциклогексана, метилциклопентана и 2-метилбутана при помощи муравьиной кислоты при атмосферном давлении в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве катализатора и с применением метанола во второй стадии для превращения ацилий-ионов в сложные эфиры. Акцепторами гидрид-ионов служили насыщенные алифатические спирты C_3 — C_5 и циклические спирты: циклопентанол и циклогексанол.

Изучалось влияние температуры реакции в первой стадии, соотношения реагентов и природы донора и акцептора на выход и состав продуктов реакции.

Выходы сложных эфиров ($V_э$), карбоновых кислот ($V_к$), суммарные выходы эфиров и карбоновых кислот ($V_с$) и состав продуктов реакции (отношение P_d/P_A) весьма сильно зависели от природы применявшегося акцептора гидрид-ионов. Наиболее эффективным был найден 2-метилпропанол-2; в паре с ним метилциклогексан, метилциклопентан и 2-метилбутан активно вступали в реакцию карбалкокислирования, причем $V_э$ составлял 62, 45 и 54%, $V_с$ — 83, 77 и 83,5%, а P_d/P_A — 21, ∞ и 14 соответственно. Вторым по эффективности был 2-метилпропанол-1. С ним получены $V_э$ 48,5, 51 и 59%, $V_с$ — 68, 78 и 84,5% и P_d/P_A 1,0, 1,1 и 3,4 соответственно. Далее идет циклогексанол: $V_э$ 54—58; $V_с$ 85—88% и P_d/P_A 0,9—1,0. С циклопентанолом P_d/P_A составляло 0,1—1,2, но $V_э$ упал до 30—36% и $V_с$ до 58—65%. Менее эффективным акцептором оказался бутанол-2, а малоэффективными бутанол-1 и пентанол-1, с которыми получались $V_э$ 23—32% и P_d/P_A 0,1—0,4. Что касается пропанола-2, то он вовсе не вступал в реакцию гидридного перемещения и в опытах с ним не получено низких продуктов карбметоксилирования.

Влияние температуры реакции в первой стадии, относительных количеств серной и муравьиной кислот и донора гидрид-ионов на протекание реакции карбметоксилирования исследовалось в опытах с теми же насыщенными углеводородами в паре с 2-метилпропанолом-2. Наибольшие $V_э$ и P_d/P_A получены при 15—30°, молярном отношении $H_2SO_4/A = 10:1$, $D/A = 3:1$. Наибольшее содержание P_d в смесях эфиров наблюдается при молярном отношении $HCOOH/A = 3:1$.

Экспериментальная часть

В работе применялись: 96%-ная серная и 98%-ная муравьиная кислоты, безводный метанол, высшие спирты и насыщенные углеводороды, константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы исходных спиртов — акцепторов гидрид-ионов и насыщенных углеводородов — доноров гидрид-ионов

Исходное соединение	Т. кип. °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бутанол-1	117 —118	0,8098	1,3993
Бутанол-2	99 —100	0,8069	1,3967
2-Метилпропанол-1	107 —108	0,8027	1,3952
2-Метилпропанол-2	т. пл. 26		
Пентанол-1	137,5—138,0	0,8140	1,4097
3-Метилбутанол-1	130 —131	0,8124	1,4089
Циклопентанол	139	0,9479	1,4526
Циклогексанол	161	0,9629	1,4654
2-Метилбутан	28	0,6192	1,3541
Метилциклопентан	71,9—72,1	0,7487	1,4097
Метилциклогексан	100,5—100,8	0,7701	1,4240

Методика проведения реакции карбметоксилирования в основном не отличалась от разработанной для гидрокарбметоксилирования олефинов [3]. Насыщенный углеводород в количестве 0,75—1,5 моля загружали в реакционную колбу вместе с 4—5 молями серной кислоты и при перемешивании прибавляли со скоростью 0,25 моль/час 0,5 моля спирта — акцептора гидрид-ионов. Одновременно добавляли 0,75—1,5 моля муравьиной кислоты. Во второй стадии реакции к реакционной смеси, от которой предварительно отделяли в делительной воронке невошедший в реакцию насыщенный углеводород, в котором была растворена часть образовавшихся карбоновых кислот, прибавляли 3,75 моля метанола. Полученные смеси метиловых эфиров карбоновых кислот анализировались при помощи газо-жидкостной хроматографии, как описано ранее [4].

Для исследования состава свободных карбоновых кислот, образующихся наряду с метиловыми эфирами, кислоты, полученные с выходом 25% (сюда входят и карбоновые кислоты, отделенные вместе с непрореагировавшим насыщенным углеводородом) в реакции метилциклогексана в присутствии 2-метилпропанола-2 в стандартных условиях, этерифицировались 10-кратным избытком метанола кипячением в течение 15 часов в присутствии 10% *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь разбавляли водой, отделяли выделившийся эфирный слой, промывали 10%-ным раствором едкого натра и водой и сушили над безводным CuSO_4 . По данным хроматографического анализа в смесях эфиров, полученных прямым карбметоксилированием метилциклогексана, содержалось 86% метилового эфира 1-метилциклогексанкарбоновой и 1% метилового эфира триметилуксусной кислот. Эфиры, полученные из карбоновых кислот, содержали соответственно 80 и 1% упомянутых метиловых эфиров.

В опытах по карбметоксилированию следующие условия были приняты за стандартные: молярное отношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCOOH} : \text{A} : \text{D} : \text{CH}_3\text{OH} = 10 : 2 : 1 : 2 : 7,5$; серная кислота — 96%-ная, муравьиная кис-

лота 98%-ная, температура реакции в первой стадии 15°, скорость прибавления акцептора А 0,25 моль/час.

При расчете отношения P_D/P_A принимались во внимание только производные мономерных форм Д и А. Продукты полимеризации и диспропорционирования не учитывались.

Карбметоксилирование метилциклогексана. В паре с 2-метилпропанолом-2, 2-метилпропанолом-1, циклогексанолом и 3-метилбутанолом-1 полученные смеси эфиров содержали соответственно 84, 52, 40 и 32% P_D -метилового эфира 1-метилциклогексанкарбоновой кислоты, а в паре с прочими спиртами — не более 6–21% (табл. 2).

Таблица 2

Карбметоксилирование метилциклогексана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор-гидрид-ионов	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	P_D (1-метилциклогексанкарбоновой)	P_A	высших кислот	P_D/P_A	
Бутанол-1	22,8	23,6	46,4	6	α -Метилмасляной	51	43	0,1
Бутанол-2	43,5	21,6	65,1	9	"	78	13	0,1
2-Метилпропанол-1	48,5	19,7	68,2	52	Триметилуксусной α -Метилмасляной	30 7	11	1,0
2-Метилпропанол-2	62,0	21,2	83,2	84	Триметилуксусной α, α -Диметилмасляной	3 1	12	20,8
Пентанол-1	31,0	21,9	52,9	13	α, α -Диметилмасляной α -Этилмасляной	37 20	30	0,2
3-Метилбутанол-1	44,7	23,6	68,3	32	α, α -Диметилмасляной	54	14	0,5
Циклопентанол	30,3	28,2	58,5	21	Циклопентанкарбоновой	20	59	0,9
Циклогексанол	58,0	29,6	87,6	40	Циклогексанкарбоновой 1-Метилциклопентанкарбоновой	15 25	20	0,9

Карбметоксилирование метилциклопентана. В паре с 2-метилпропанолом-2, 2-метилпропанолом-1 и 3-метилбутанолом-1 получались смеси сложных эфиров, в которых содержание P_D -метилового эфира 1-метилциклопентанкарбоновой кислоты составляло соответственно 49, 46 и 35%, а в паре с прочими спиртами 9–22% (табл. 3).

Карбметоксилирование 2-метилбутана. В паре с 2-метилпропанолом-2 и 2-метилпропанолом-1 получались смеси эфиров с содержанием 79 и 53% P_D -метилового эфира α, α -диметилмасляной кислоты; в паре с остальными спиртами — 6–28% (табл. 4).

Таблица 3

Карбметоксилирование метилциклопентана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор гидрид-ионов	Выход %, от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, в вес. %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	Пд (1 метилциклопентанкарбоновой)	П _А	высших кислот	Пд/П _А	
Бутанол-1	27,1	16,7	43,8	9	α-Метилмасляной	49	42	0,2
Бутанол-2	40,0	19,6	59,6	21	.	49	30	0,4
2-Метилпропанол-1	50,6	27,4	78,0	46	Триметилуксусной α-Метилмасляной	28 13	13	1,1
2-Метилпропанол-2	44,8	32,0	76,8	49	--	—	51	∞
Пентанол-1	31,6	15,5	47,1	21	α,α-Диметилмасляной α-Этилмасляной	33 25	21	0,3
3-Метилбутанол-1	38,2	14,7	52,9	35	α,α-Диметилмасляной α-Этилмасляной	49 4	12	0,6
Циклопентанол	33,0	32,0	65,0	22	Циклопентанкарбоновой	17	61	1,2

Таблица 4

Карбметоксилирование 2-метилбутана в присутствии различных спиртов — акцепторов гидрид-ионов

Акцептор гидрид-ионов	Выход в %, от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %				
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	Пд (α-ди-метилмасляной)	П _А	высших кислот	Пд/П _А	
2-Метилпропанол-1	59,4	25,0	84,4	53	Триметилуксусной	14	33	3,4
2-Метилпропанол-2	54,2	29,0	83,2	79	.	7	14	10,1
Циклопентанол	36,0	25,4	61,4	6	Циклопентанкарбоновой	17	77	0,4
Циклогексан	54,3	30,4	84,7	29	Циклогексанкарбоновой 1-Метилциклопентанкарбоновой	3 28	40	1,0

Влияние температуры реакции в первой стадии изучено в опытах с метилциклогексаном и метилциклопентаном в интервале от нуля до 30° и с 2-метилбутаном — от нуля до 20° (табл. 5).

С повышением температуры в опытах с указанными углеводородами возрастал В_э соответственно с 40 до 62, с 36 до 45 (при 15°) и с 28 до 60% при одновременном понижении В_к с 32 до 23, с 50 до 32 (при 15°) и с 59 до 27%. Для метилциклопентана при 30° не-

сколько понизился V_3 до 38 и повысился V_6 до 39,2%. Повышение температуры также привело к росту содержания Π_2 соответственно с 46 до 84 (при 15°), с 41 до 62 и с 18 до 79% в полученных смесях эфиров.

Таблица 5

Влияние температуры реакции в первой стадии на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор-2-метилпропанол-2

Температура, °C	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, вес. %			Π_D/Π_A
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	триметилуксусной	α,α -диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбоновой	
Метилциклогексан							
0	40,4	31,8	72,3	1	2	46	34,2
5	46,1	33,8	79,9	1	1	48	35,7
15	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
30	61,4	22,6	84,0	1	2	82	61,0
Метилциклопентан							
0	35,6	50,0	85,6	—	—	1-метилциклопентанкарбоновой 41	∞
5	45,0	38,2	83,2	—	—	45	∞
15	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
30	38,1	39,2	77,3	—	—	62	∞
2-Метилбутан							
0	28,1	58,7	86,8	3	18	—	5,4
5	44,4	50,0	94,4	7	43	—	5,5
15	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
20	60,3	27,2	87,5	5	74	—	13,2

Увеличение содержания Π_D с повышением температуры, по-видимому, обязано ослаблению реакции полимеризации. В опытах с метилциклопентаном производные Π_D вовсе не были обнаружены в полученных смесях эфиров. Интересно отметить, что по данным немецких исследователей [2], получавших свободные карбоновые кислоты реакцией метилциклогексана в паре с 2-метилпропанолом-2, повышение температуры в интервале 10—25° не влияло на протекание процесса.

Влияние относительного количества серной кислоты исследовалось в интервале молярного отношения $H_2SO_4/(CH_3)_2COH$ от 6 до 10 (табл. 6).

С увеличением этого отношения от 6 до 8 V_3 возрастал с 44,5 до 62,5% в опытах с метилциклогексаном, с 29 до 43% с метилциклопентаном и с 30 до 55% с 2-метилбутаном. Дальнейшее повышение до 10 не вносило существенных изменений; V_k непрерывно понижался с 29 до 21, с 47 до 32 и с 51 до 29% соответственно. Одновременно наблюдалось возрастание содержания Пд с 73 до 84, с 33 до 49 и с 62 до 79%.

Таблица 6

Влияние относительного количества серной кислоты на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор — 2-метилпропанол-2

Молярное отношение $H_2SO_4/(CH_3)_3COH$	Выход в % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, вес. %			Пд/ПА
	сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	триметилуксусной	α, β -диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбоновой	
Метилциклогексан							
6	44,5	28,8	73,3	3	следы	73	18,1
8	62,5	24,0	86,5	3	2	79	19,6
10	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
Метилциклопентан							
6	28,6	47,0	75,6	следы	—	1-Метилциклопентанкарбоновой 33	∞
8	43,1	36,0	79,1	—	—	45	∞
10	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
2-Метилбутан							
6	29,8	50,8	80,6	8	62	—	6,9
8	54,6	35,0	89,6	6	72	—	10,7
10	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1

Влияние относительного количества муравьиной кислоты исследовалось в интервале молярного отношения $HCOOH/(CH_3)_3COH$ от 1,5 до 3 (табл. 7).

Увеличение этого отношения мало влияло на V_3 , которые составляли соответственно 58—62, 42—45 и 52—54% в опытах с упомянутыми насыщенными углеводородами. Выходы V_k также мало менялись и составляли 21—25, 28—37 и 33—36%. Содержание Пд в смесях эфиров несколько повысилось с 74 до 85, с 47 до 60 и с 69 до 78% соответственно.

Влияние относительного количества донора гидрид-ионов изучено в интервале молярного отношения Д/А от 1,5 до 3 (табл. 8).

Таблица 7

Влияние относительного количества муравьиной кислоты на протекание реакции карбметоксилирования насыщенных углеводородов
Акцептор—2-метилпропанол-2

Молярное отношение HCOOH/(CH ₃) ₂ COH	Выход % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, всс. %			П _д /П _а
	сложных эфиров	карбонo-вых кислот	суммарный	триметил-уксусной	α,α-диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбонoвой	
Метилциклогексан							
1,5	57,8	24,6	82,4	2	следы	74	27,6
2	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,8
3	61,0	25,6	85,6	3	2	85	21,1
Метилциклопентан							
						1-Метилциклопентанкарбонoвой	
1,5	42,3	27,6	69,9	1	—	47	38,4
2	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
3	44,2	36,8	81,0	следы	—	60	∞
2-Метилбутан							
1,5	54,0	32,8	86,8	6	69	—	10,3
2	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
3	53,3	36,2	88,5	7	78	—	9,9

Таблица 8

Влияние относительного количества насыщенного углеводорода—донора гидрид ионов— на протекание реакции карбметоксилирования
Акцептор—2-метилпропан-2

Молярное отношение донор-акцептор	Выход, % от исходного акцептора			Содержание в смеси эфиров метиловых эфиров кислот, всс. %			П _д /П _а
	сложных эфиров	карбонo-вых кислот	суммарный	триметил-уксусной	α,α-диметилмасляной	1-метилциклогексанкарбонoвой	
Метилциклогексан							
1,5	64,0	24,6	88,6	4	следы	77	14,3
2	62,0	21,2	83,2	3	1	84	20,9
3	68,5	24,0	92,5	3	следы	83	20,3
Метилциклопентан							
						1-Метилциклопентанкарбонoвой	
1,5	44,6	28,1	72,7	—	—	50	∞
2	44,8	32,0	76,8	—	—	49	∞
3	44,2	27,6	71,8	—	—	57	∞
2-Метилбутан							
1,5	53,6	27,6	81,2	6	71	—	10,6
2	54,2	29,0	83,2	7	79	—	10,1
3	58,5	29,3	87,8	6	81	—	12,0

Изменение этого отношения практически не влияло на V_3 и V_4 . Содержание Пд в смесях эфиров повысилось незначительно: с 77 до 83, с 50 до 57 и с 71 до 81%.

В ы в о д ы

Осуществлена реакция карбметоксилирования насыщенных углеводов — доноров гидрид-ионов — при помощи муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты при атмосферном давлении с последующим добавлением метанола.

Реакция протекает через стадию гидридного перемещения, обусловленного присутствием спиртов—акцепторов гидрид-ионов—в реакционной смеси. Наиболее эффективными акцепторами гидрид-ионов найдены 2-метилпропанол-2, 2-метилпропанол-1 и циклогексанол.

Повышение температуры реакции в первой стадии до 30° и относительного количества серной кислоты приводит к увеличению выходов производных насыщенных углеводов; повышение содержания муравьиной кислоты и насыщенного углеводорода слабо влияет на выход и состав продуктов реакции.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

АН СССР

Поступило 30 X 1964

Մ. Բ. Օրգյան, Յա. Տ. Էյդուս և Տ. Ա. Կաալ

ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

III. Հազեցած ածխաջրածինների կարբմեթոքսիլումը մրջնաքվի և մեթանոլի օգնությամբ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված են մեթիլցիկլոհեքսանի, մեթիլցիկլոպենտանի և 2-մեթիլբրոտանի կարբմեթօքսիլման ռեակցիաները մթնոլորտային ճնշման տակ, մրջնաթթվի և մեթանոլի օգնությամբ՝ հազեցած ալիֆատիկ և ցիկլիկ ալկոհոլների ներկայությամբ, որպես կատալիզատոր օգտագործելով խիտ ծծմբական թթու:

Այդ ռեակցիաներում հազեցած ածխաջրածինները հանդիսանում են հիդրիդ-իոնների զոնոր, իսկ ալկոհոլները՝ հիդրիդ-իոնների ակցեպտոր: Վերջինս պայմանավորում է հիդրիդ-իոնների տեղաշարժումը ռեակցիայի ընթացքում:

Ցուլց է տրված, որ առավել էֆեկտիվ ակցեպտորներ են հանդիսանում 2-մեթիլպրոպանոլ-2-ը, 2-մեթիլպրոպանոլ-1-ը և ցիկլոհեքսանոլը:

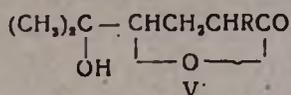
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. В. Пузицкий, Я. Т. Эйдус, К. Г. Рябова, ЖОХ, 33, 3278 (1963).
2. W. Haaf, H. Koch, Lieb. Ann. 638, 122 (1960).
3. М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, Изв. АН АрмССР, 18 (1965).
4. Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

Установлено, что с увеличением радикала в α -положении молекулы лактона реакция замедляется, что можно объяснить упрочением лактонного цикла под влиянием заместителя.

Триолы (II) идентифицированы получением триацетатов (IV), их щелочным гидролизом и последующим титрованием. Производные тетрагидрофурана (III) идентифицированы физико-химическими константами, данными элементарного и спектрального анализов. В ИК спектрах имеется отчетливо выраженная полоса поглощения гидроксильной группы в области $3379-3451 \text{ см}^{-1}$. Частота гидроксильной группы снижена на 250 см^{-1} , что можно объяснить образованием водородной связи. Имеются четкие полосы поглощения при 1049 и 1161 см^{-1} , характерные для $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ группы в пятичленном цикле.

При проведении реакции лактона с реактивом Гриньяра в молярном соотношении 1:1 получается смесь α -замещенного δ -метил- δ -окси- γ -капролактона (V) и побочных продуктов



Состав образующейся смеси зависит от концентрации раствора прибавляемого лактона и от скорости прибавления; чем меньше концентрация и скорость прибавления, тем больше получается триола и соответствующего производного тетрагидрофурана. Для повышения выхода α -замещенного δ -метил- δ -окси- γ -капролактона (V) необходимо как можно быстрее, прибавлять лактон в возможно малом количестве растворителя. Таким образом, данные опытов подтверждают, что из двух конкурирующих функциональных групп лактона (I) более активна кетонная группа. Оксилактоны (V) охарактеризованы, физико-химическими константами и данными элементарного анализа.

Экспериментальная часть

2,2-Диметил-3-алкил(фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил) тетрагидрофураны (III). К раствору магниййодметила, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,32 моля йодистого метила в 300 мл эфира, прикапывают раствор 0,3 моля α -замещенного γ -ацетилбутиролактона в 150 мл сухого эфира. Взаимодействие лактона с реактивом Гриньяра происходит очень бурно, поэтому водяная баня временно удаляется. После прибавления лактона смесь кипятят на водяной бане в течение 2,5—3 часов, затем охлаждают смесью льда и соли, не прекращая перемешивания, разлагают продукт реакции постепенным прибавлением 2-х молярной соляной кислоты до слабо-кислой реакции, отделяют верхний эфирный слой и остаток экстрагируют тремя порциями эфира. Эфирные вытяжки присоединяют к основному раствору, промывают раствором бисульфита натрия и высушивают над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток — вязкую жидкость с приятным запахом — фракционируют в вакууме.

Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарного анализа 2,2-диметил-3-алкил-(фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил)-тетрагидрофуранов приведены в таблице 1.

2,6-Диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептан (IV, R=C₂H₅).

В 200 мл круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 5 г сырого продукта, полученного взаимодействием α -этил- γ -ацетилбутиролактона с реактивом Гриньяра—2,6-диметил-5-этил-2,3,6-гептантриола, прибавляют 24 г уксусного ангидрида и 10 мл пиридина, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1—2 часов, по охлаждении обрабатывают разбавленной (1—10) соляной кислотой, несколько раз экстрагируют эфиром и высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме при 93—101°/3—4 мм, n_D^{20} 1,4635; выход 4 г или 61,7% теоретического количества. Найдено %: С 61,40, Н 8,88. С₁₇Н₃₀О₆. Вычислено %: С 61,81, Н 9,09.

Омыление и титрование 2,6-диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептана. В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,7116 г (0,00216 моля) 2,6-диметил-5-этил-2,3,6-триацетоксигептана, 20 мл этилового спирта и 0,36 г (0,009 моля) едкого натра. Смесь нагревают на водяной бане 4—6 часов. По охлаждении оттитровывают непрореагировавший едкий натр 0,1 н раствором соляной кислоты. На титрование израсходовано 28 мл 0,1 н соляной кислоты, что соответствует 0,102 г едкого натра; следовательно, на омыление израсходовано 0,257 г едкого натра против теоретически требующихся 0,258 г.

После титрования раствор несколько раз экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме при 72—75°/6 мм; n_D^{20} 1,4498, что соответствует 2,2-диметил-3-этил-5-(α -метил- α -оксиэтил)тетрагидрофурану (см. табл. 1). Аналогично проведено ацетилирование и омыление остальных триолов.

α -Алкил(фенил)- δ -метил- δ -окси- γ -капролактоны (V). К раствору магниййодметила, приготовленному из 0,04 г-ат магниевых стружек и 0,042 моля йодистого метила в 250 мл эфира, при охлаждении из капельной воронки, как можно быстрее, прибавляют 0,04 моля лактона (I) в 10 мл абсолютного эфира (в случае α -фенил- γ -ацетилбутиролактона в теплом сухом бензоле). Смесь кипятят на водяной бане 2 часа, охлаждают смесью льда и соли, не прекращая перемешивания, разлагают продукт реакции постепенным прибавлением 5%-ного раствора соляной кислоты, эфирный слой отделяют, а водный несколько раз экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному раствору, промывают раствором бисульфита натрия и высушивают над сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток фракционируют в вакууме.

Выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа полученных α -замещенных δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов приведены в таблице 2, а результаты титрования—в таблице 3.

III R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M	Молекулярная формула	MR _D		% C		% H	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	64,8	72—76/6	0,9380	1,4500	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	53,59	53,96	70,60	70,91	11,62	11,82
C ₃ H ₇	50,1	64—70/2—3	0,9215	1,4490	200	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	58,21	58,58	71,73	72,00	12,38	12,00
изо-C ₄ H ₉	70,6	71—76/2—2,5	0,9150	1,4510	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	62,98	63,20	72,60	72,89	12,56	12,14
изо-C ₅ H ₁₁	68,4	111—116/8—8,5	0,9020	1,4480	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	67,66	67,80	73,14	73,24	12,30	12,28
C ₆ H ₅	62,7	120—123/3	—	1,5300	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	—	—	76,79	76,92	9,06	9,4

Таблица 2

V R=	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	M	Молекулярная формула	MR _D		% C		% H	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅ ¹	61,7	101—104/2	1,0720	1,4650	172	C ₉ H ₁₈ O ₂	44,35	44,74	62,46	62,20	9,64	9,3
C ₃ H ₇ ²	51,4	103—107/2—3	1,0426	1,4650	186	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	49,32	49,36	64,08	64,51	9,98	9,67
изо-C ₄ H ₉ ³	74,2	118—123/2—3	1,0288	1,4630	200	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	53,54	53,97	66,43	66,00	10,32	10,00
изо-C ₅ H ₁₁ ⁴	70,2	130—135/2—3	1,0056	1,4620	214	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	58,52	58,57	66,89	67,28	9,85	10,28
C ₆ H ₅	60,1	192—195/9	—	1,5330*	220	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	—	—	71,16	70,90	7,60	7,27

¹ По литературным данным [3] т. кип. 134—138/3 мм n_D²⁰ 1,4640.

² " " " [4] т. кип. 136—140/2,5 мм n_D²⁰ 1,4620.

³ " " " [4] т. кип. 146—150/3 мм n_D²⁰ 1,4635.

⁴ " " " [4] т. кип. 152—154/6,5 мм n_D²⁰ 1,4622.

* n_D²⁵

Таблица 3

Титрование α -алкил(фенил)- δ -метил- δ -окси- γ -капролактонов

V R=	Навеска лактона в ?	Израсходованное кол-во NaOH в мл		Общее кол-во NaOH в мл	Теоретиче- ское кол-во NaOH в мл
		на холоду	при нагре- вании		
C ₂ H ₅	0,11	0,3	2,3	2,6	2,7
C ₃ H ₇	0,336	0,3	6,7	7,0	7,5
изо-C ₄ H ₉	0,20	0,2	4,0	4,2	4,2
изо-C ₅ H ₁₁	0,25	0,2	4,6	4,8	4,85
C ₆ H ₅	0,294	0,1	5,5	5,6	5,6

В ы в о д ы

Изучена реакция α -этил (пропил, изобутил, изоамил, фенил)- γ -ацетилбутиролактонов с метилмагниййодидом. Установлено, что при молярном соотношении лактона и реактива Гриньяра 1 : 3 получаются 2,6-диметил-5-алкил-2,3,6-гептантриолы, которые при перегонке циклизуются в соответствующие производные тетрагидрофурана; получены 2,2-диметил-3-этил(пропил, изобутил, изоамил, фенил)-5-(α -метил- α -оксиэтил)-тетрагидрофураны, описываемые впервые. Из двух функциональных групп в молекуле лактона более реакционноспособна кетонная группа.

Разработан новый метод получения замещенных δ -окси- γ -лактонов, исходя из α -замещенных γ -ацетилбутиролактонов и реактивов Гриньяра (при молярном соотношении 1 : 1).

Ереванский государственный
университет

Поступило 24 II 1965

Մ. Գ. Զալիսյան, Վ. Ս. Հառուրյունյան և Մ. Տ. Դանդյան

α -ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԱՅԵՏԻԼՓՈՒՏԻՐՈՒԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԻ ՇԵՏ: I.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է α -էթիլ (պրոպիլ, իզոբուտիլ, իզոամիլ, ֆենիլ)- γ -ացետիլբուտիրոլակտոնների փոխազդեցությունը մեթիլմագնիսիումիդիդի հետ: Հաստատված է, որ լսկտոնի և Գրինյարի ռեակտիվի 1 : 3 հարաբերության դեպքում ստացվում են 2,6-դիմեթիլ-5-ալիլիլ(ֆենիլ)-2,3,6-հեպտանտրիոլներ, որոնք թորման ժամանակ ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, առաջացնելով տետրահիդրոֆուրանի համապատասխան ածանցյալներ:

Առաջին անգամ նկարագրվում են 2,2-դիմեթիլ-3-էթիլ (պրոպիլ, իզոբուտիլ, իզոամիլ, ֆենիլ)-5-(α -մեթիլ- α -օքսիէթիլ)-տետրահիդրոֆուրանները:

Պարզված է, որ լակտոնի մոլեկուլայի 2 ֆունկցիոնալ խմբերից առավել
 ունակցիոնունակ է կետոնային խումբը:

α -Տեղակալված γ -ացետիլբուտիրոլակտոնների և Դրինյարի ռեակտիվի
 1:1 մոլյար հարաբերությամբ ընթացող ռեակցիայի հիման վրա մշակված
 է տեղակալված γ -օքսի- γ -լակտոնների ստացման նոր եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ch. Weizmann, F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc. 60, 2647 (1938); J. F. Yorza, J. Org. Chem., 24, 720 (1959); M. Kohn, Monatsh. 34, 1729 (1913); A. Losunitsch, C. r. 163, 3390 (1911); W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 70, 1993 (1948).
2. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ 53, 15 (1956); 60, 9 (1957).
3. А. А. Ахназарян, Г. М. Шахназарян, С. А. Казарян, М. Т. Дангян, ЖОХ, 34, 1413 (1964).
4. М. Т. Дангян, С. А. Казарян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 151 (1961).

УДК 547.298.1+547.812.5

М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян и М. Т. Дангян

Синтез непредельных δ -лактонов

II. Получение и реакции 3-алкил(бензил)-6-метил-3,4-дигидро- α -пиронов

В предыдущем сообщении [1] описано получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- α -пирона.

В настоящей статье описывается получение 3-этил(пропил, изобутил, изоамил, бензил)-6-метил-3,4-дигидро- α -пиронов (III) из диэтиловых эфиров замещенных γ -хлоркротилмалоновых кислот [2, 3, 4]. Сернокислотный гидролиз указанных эфиров приводит к получению 5,5-дикарбэтокси-5-алкилпентанонов-2 (I). Гидролизом и последующим декарбоксилированием продуктов сернокислотного гидролиза получены соответствующие α -замещенные γ -ацетилмасляные кислоты (II). Кипячением замещенных ацетилмасляных кислот с уксусным ангидридом в течение 3—7 часов в молярном соотношении 1:5 были получены α -замещенные γ,δ -непредельные- δ -лактоны ряда α -пирона (III). Лактоны (III) легко подвергаются аммонолизу концентрированным водным раствором аммиака с образованием амидов α -замещенных γ -ацетилмасляных кислот (IV) и алкоголизу в среде абсолютного этилового спирта и сухого хлористого водорода с образованием этиловых эфиров тех же кислот (V).

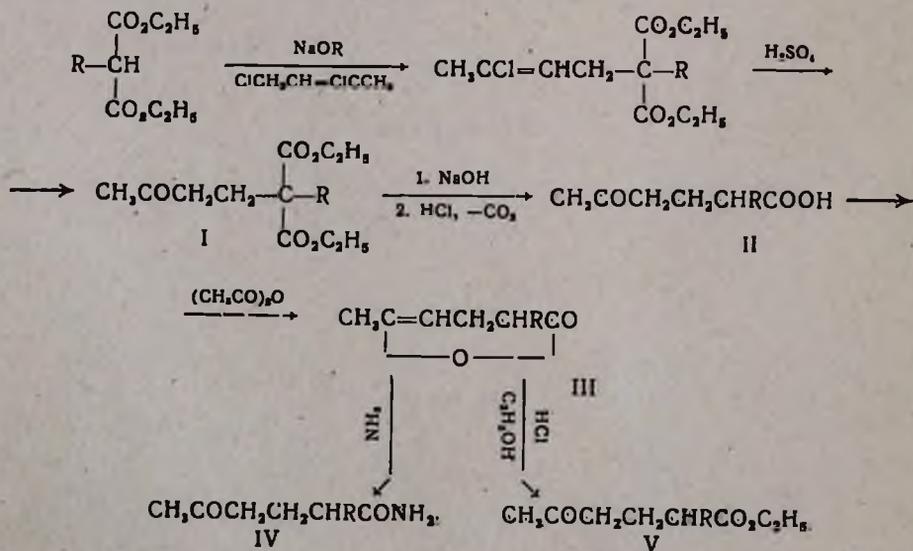


Таблица 1

I R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% С		% Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	62	126—130/3	1,4400	1,065	60,40	60,86	59,81	59,40	8,34	8,20
C ₂ H ₅ ¹	75,2	149—152/7	1,4428	1,0431	65,54	65,55	60,25	60,48	8,92	8,52
C ₃ H ₇ ²	77	151—155/7	1,4422	1,0304	69,75	70,17	61,25	61,76	8,53	8,82
изо-C ₃ H ₁₁	49,1	165—168/10	1,4438	1,0058	79,10	79,39	65,10	64,86	9,69	9,48

¹ Семикарбазон, т. пл. 126—127° (вода-спирт).

² Семикарбазон, т. пл. 127—128° (вода).

II, R=C₂H₅, выход 52%, т. кип. 146—148°/7 мм n_D²⁰ 1,4465; по литературным данным [6] т. кип. 151—153°/9 мм, n_D²⁰ 1,4461. R=C₃H₇, выход 49%, т. кип. 151—154°/6 мм, n_D²⁰ 1,4525, d₄²⁰ 1,0206. Найдено MR_D 45,36, вычислено 45,30. Найдено %: С 62,42, Н 8,78. C₉H₁₈O₃. Вычислено %: С 62,79, Н 9,30. R=изо-C₄H₉, выход 57,2%, т. кип. 145—152°/5—5,5 мм, n_D²⁰ 1,4539, d₄²⁰ 1,0220. Найдено MR_D 50,35, вычислено 49,93. Найдено %: С 64,83, Н 9,98. C₁₀H₁₈O₃. Вычислено %: С 64,50, Н 9,6. R=изо-C₃H₁₁, выход 63,3%, т. кип. 162—166°/6—7 мм, n_D¹⁷ 1,4520; по литературным данным [4] т. кип. 170°/7—8 мм, n_D¹⁷ 1,4513.

α-Бензил [4] и α-изобутил-γ-ацетилмасляные кислоты получены сернокислотным гидролизом бензил(изобутил)-γ-хлоркротилуксусных кислот.

3-Алкил(бензил)-6-метил-3,4-дигидро-α-пироны (III). В круглодонную колбу с обратным холодильником помещен 1 моль α-алкил-γ-ацетилмасляной кислоты и 5—6 молей ангидрида уксусной кислоты. Смесь кипятилась 3—7 часов, затем с помощью водоструйного насоса отогнаны уксусный ангидрид и образовавшаяся уксусная кислота. Остаток охлажден, растворен в эфире и дважды промыт 10—15 мл холодной воды. Эфирный слой высушен над безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя перегонкой остатка в вакууме получены соответствующие 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-α-пироны. Выходы, константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Алкоголиз 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро-α-пиронов. Через раствор 0,05 моля неопределенного δ-лактона в 20 мл абсолютного этилового спирта в колбе, помещенной в охлаждающую смесь (лед-соль), пропущен ток сухого хлористого водорода до полного насыщения раствора и добавлено 50 мл воды. Выделившийся маслянистый слой отделен, водный — экстрагирован эфиром. Эфирные экстракты соединены с основным веществом, высушены безводным сульфатом натрия.

Таблица 2

III R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% С		% Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	59	83—84,7	1,4595	1,020	38,24	38,13	68,07	68,50	8,50	8,50
C ₃ H ₇	46	96—99/6	1,4608	0,992	42,41	42,54	70,01	70,12	9,26	9,09
изо-C ₄ H ₉	74,2	92—96/4	1,4580	0,9745	47,03	47,03	66,36	66,00	9,76	9,40
изо-C ₅ H ₁₁	62	116—120/7,5	1,4533	0,9645	51,30	51,24	72,00	72,50	9,49	9,88
C ₆ H ₅ CH ₃	68,2	175—178/10	1,5329	1,0870	57,66	57,62	76,92	77,20	6,71	6,96

После отгонки растворителя перегонка остатка в вакууме дала соответствующие этиловые эфиры α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 3.

Таблица 3

V R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		С %		% Н	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	64,1	97—100/7	1,4288	0,9549	50,12	50,04	64,91	64,51	10,10	9,67
C ₃ H ₇	50,5	110—112/6	1,4284	0,9497	54,26	54,65	66,28	66,00	10,23	10,00
изо-C ₄ H ₉	57,9	100—103/5	1,4340	0,9316	59,63	59,28	66,98	67,30	10,00	10,28
изо-C ₅ H ₁₁	53,6	119—122/5	1,4433	0,9440	64,04	63,92	68,63	68,42	10,24	10,54

Аммонолиз 3-алкил-6-метил-3,4-дигидро- α -пиронов. Смесь 1 г неопределенного δ -лактона и 5—6 мл концентрированного водного раствора аммиака в 100 мл колбе Эрленмейера энергично встряхивалась. Через некоторое время выпал амид α -алкил- γ -ацетилмасляной кислоты в виде белых кристаллов. Константы и данные анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4

IV R	Выход в %	Т. пл. в °С	% С		% Н		% N	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ C ₅	53,2	91 (петр. эф.)	61,36	61,14	9,87	9,55	9,03	8,91
C ₃ H ₇	58	122—123 (вода)	62,88	63,10	9,48	9,90	8,37	8,18
изо-C ₄ H ₉	72,7	108 (петр. эф.)	65,12	64,8	10,56	10,27	7,91	7,62
C ₆ H ₅ CH ₃	74	146 (вода)	71,48	71,20	7,9	7,76	6,6	6,4

Бромирование лактонов (III). К 3 г лактона III ($R = \text{изо-C}_4\text{H}_9$) в абсолютном эфире при охлаждении прибавлено эквимольное количество брома (2,9 г) в абсолютном эфире. Эфир удален в вакууме, а жидкий дымящий на воздухе дибромид VI перегнан в вакууме. Получено 2,7 г вещества с т. кип. $114-120^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4970. Найдено %: Br 32,4. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: Br 48,7. Дибромид чрезвычайно сильно дымел на воздухе. После обработки его водой при комнатной температуре раствор нагрет на водяной бане с ацетатом натрия. Затем экстрагирован эфиром, высушен безводным сульфатом натрия и перегнан в вакууме при 121° и 3 мм давления; n_D^{20} 1,4598. По литературным данным α -изобутил- γ -ацетилбутиролактон (VIII) кипит при $135-138^\circ/9-10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4603.

К раствору 4 г неопределенного лактона III ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) в 5 мл абсолютного эфира добавлено при охлаждении 3,2 г брома в том же растворителе. Растворитель отогнан в вакууме. Вязкий дибромид (VI) перегнан под давлением 3 мм при $149-156^\circ$. Получено 3,2 г вещества, n_D^{20} 1,5605. Найдено %: Br 20,5. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: Br 44,2. Дистиллят через некоторое время закристаллизовался в желтые кристаллы, которые сильно дымели на воздухе и при стоянии и перекристаллизации из петролейного эфира постепенно переходили в жидкое состояние.

При сильном перемешивании с водой при комнатной температуре не получилась ожидаемая кристаллическая α -бензил- γ -ацетил- γ -броммасляная кислота. Поэтому полученное вещество нагревалось с ацетатом натрия на водяной бане, после чего смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен над сернокислым натрием, отогнан эфир, а остаток перегнан в вакууме. Получено вещество с т. кип. $200-203^\circ/8 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5308, что соответствует литературным данным об α -бензил- γ -ацетилбутиролактоне [5].

В ы в о д ы

Показано, что диэтиловые эфиры алкил- γ -хлоркротилмалоновых кислот подвергаются сернокислотному гидролизу концентрированной серной кислотой с образованием 5,5-дикарбэтокси-5-алкилпентанонов-2. Щелочным гидролизом и декарбоксилированием последних получены α -алкил- γ -ацетилмасляные кислоты. Нагреванием α -замещенных γ -ацетилмасляных кислот с уксусным ангидридом получены δ -неопределенные лактоны — 3-замещенные 6-метил-3,4-дигидро- α -пироны.

Установлено, что δ -неопределенные лактоны легко подвергаются аммонолизу и алкоголизу с образованием амидов и этиловых эфиров α -алкил- γ -ацетилмасляных кислот соответственно. Бромированием неопределенных лактонов и последующим гидролизом и дегидробромированием полученных продуктов получены α -замещенные γ -ацетилбутиролактонны.

Մ. Գ. Զալինյան, է. Ս. Հառուբյունյան, Ռ. Հ. Թորոյան,
Օ. Հ. Սարգսյան և Մ. Ց. Դաճկյան

ՉՀԱԳԵՑԱԾ Ծ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

11. 3-Ալկիլ(բենզիլ)-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնների ստացում և ռեակցիաները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ մենք նկարագրել ենք 3-բուտիլ-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնի ստացումը:

Ներկա հաղորդումը նվիրված է մի քանի 3-ալկիլ(բենզիլ)-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնների ստացմանը՝ ելնելով տեղակալված-γ-քլորկրոտիլ-մալոնաթթվի դիէթիլէսթերներից: Վերջիններիս ծծմբաթթվական հիդրոլիզը հանգեցնում է 5-ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսիպենտանոն-2-ների, որոնք հիմնալին հիդրոլիզի և դեկարբօքսիլման ենթարկելով, վեր են ածվում α-ալկիլ-γ-ացետիլկարագաթթուների: Ստացված թթուները քացախաթթվի անհիդրիդի հետ եռացնելիս փոխարկվում են 3-ալկիլ-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնների: Զհագեցած ծ-լակտոնները α-պիրոնները հեշտուլթյամբ ենթարկվում են ամոնուլիզի և ալկոհոլիզի, առաջացնելով α-ալկիլ-γ-ացետիլկարագաթթուների ամիդներ և էսթերներ, համապատասխանորեն: 3-իզոբուտիլ(բենզիլ)-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-α-պիրոնները ենթարկված են բրոմացման: Ստացված արդյունքը, ինչպես նաև նրա հիդրոլիզի արդյունքը, ուժեղ անջատում է բրոմաջրածին, որի պատճառով հնարավոր չի եղել անջատել մաքուր նյութեր. այդ պատճառով բրոմացման արդյունքը նախ ենթարկվել է հիդրոլիզի, ապա ստացվածը տաքացվել է նատրիումի ացետատի ջրալին լուծույթի հետ: Ստացվել են α-իզոբուտիլ(բենզիլ) γ-ացետիլբուտիրալակտոններ: Վերջիններիս ստացել ենք նաև α-տեղակալված-γ-քլորկրոտիլքացախաթթուների մրջնաթթվի միջավարում ջրածնի պերօքսիդով օքսիդացնելով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 121 (1965).
2. Г. Т. Татевосян, М. Г. Тутерян, ЖПХ 3, 286 (1947).
3. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Научные труды ЕГУ 53, 15 (1956).
4. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).
5. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Научные труды ЕГУ 60, 9 (1957).
6. Г. Т. Татевосян, Г. Т. Бабаян, ДАН АрмССР 6, 2, 47 (1947).

УДК 542.941+542.955+547.944.8

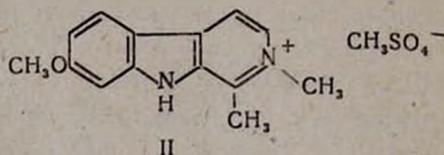
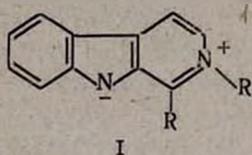
Փ. Ր. Շիրոյան, Ա. Գ. Թերչյան և Գ. Թ. Կատեվոսյան

Производные индола

XVI. О некоторых свойствах 4-метилгармина

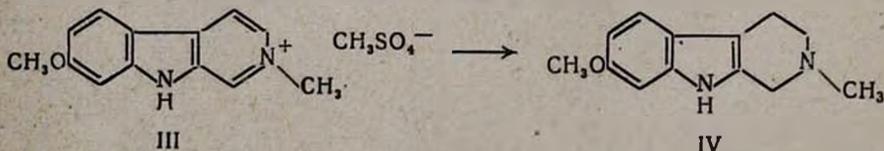
Изучению ангидрониевых оснований карболинового ряда посвящено довольно большое число исследований, и тем не менее, некоторые свойства этих соединений еще недостаточно освещены.

Так, в литературе почти совершенно отсутствуют данные о восстановлении оснований α -, γ - и δ -изокарболинового строения, а сведения, имеющиеся относительно восстановления β -изокарболиновых оснований водородом в момент выделения весьма разрозненны и в некоторых случаях противоречивы. Шварц и Шлиттлер [1] пишут о четвертичных карболины типа (I)

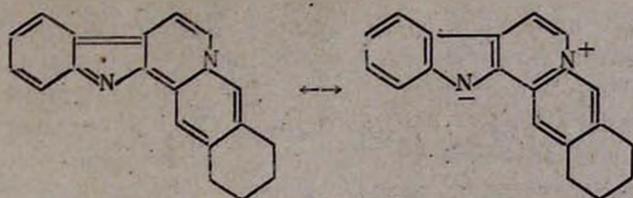


подобно третичным карболиновым основаниям восстанавливаются натрием и спиртом или оловом и соляной кислотой в пиридиновом кольце (при проведении реакции в кислой среде восстанавливаемой частицей является ион карболиния). Однако в литературе нельзя найти ни одного примера восстановления ангидрониевого основания типа (I) водородом в момент выделения в кислой среде. Более того, Корецкая и сотрудники [2] сообщают, что им не удалось восстановить метилсульфометилат гармина (\equiv метилсульфат 4-метилгармина) (II), цинковой пылью в разбавленной уксусной кислоте.

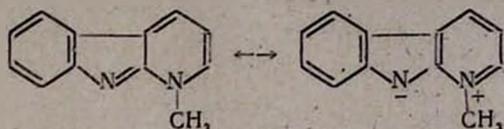
Тем же авторам не удалось восстановить метилсульфометилат гармина и натрием в этиловом спирте (в этих условиях восстанавливаемой частицей является уже не ион карболиния, а само ангидрониевое основание). По-видимому, при восстановлении в щелочной среде решающее значение имеет температура реакции, поскольку Кермаку и сотрудникам [3] удалось получить 4-метил-3,4,5,6-тетрагидроноргармин (IV) восстановлением метилсульфометилата норгармина (III) натрием в бутиловом спирте



Способность галонидоводородных солей ангидрониевых оснований β -изокарболинового строения восстанавливаться боргидридом натрия является хорошо установленным фактом [4]. Между тем, по данным Виткопа [5] некоторые ангидрониевые основания карболинового ряда, а именно алкалоид семпервирин (V) и 3-метил- α -изокарболин (VI)



V

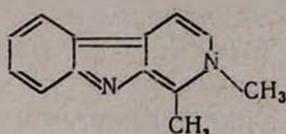


VI

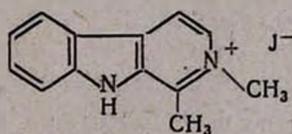
в отличие от их йодметилатов, не восстанавливаются при нагревании их метанольных растворов с избытком боргидрида натрия. С другой стороны, в литературе имеются данные об успешном восстановлении некоторых ангидрониевых оснований с помощью того восстановителя в соответствующие *Рy*-тетрагидро-производные [6].

Одним из наиболее интересных свойств ангидрониевых оснований карболинового ряда является их способность алкилироваться при атоме азота пиррольного кольца.

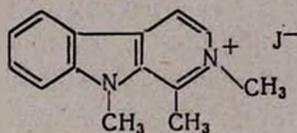
Эта способность ангидрониевых оснований, обнаруженная Перкиным и Робинсоном [3] и неоднократно подтверждавшаяся другими авторами [7], использовалась и в синтетических целях [8]. Однако в литературе имеются указания на то, что реакция присоединения галогидного алкила к ангидрониевому основанию сопровождается и другим превращением, приводящим к образованию галогидоводородной соли исходного основания. Так, Грей и сотрудники [9] действием йодистого метила на 4-метилгарман (VII) в бензольном растворе получили смесь непрореагировавшего основания (VII), йодметилата гармана (\equiv йодгидрата 4-метилгармана) (VIII) и йодметилата 4-метилгармана (IX)



VII



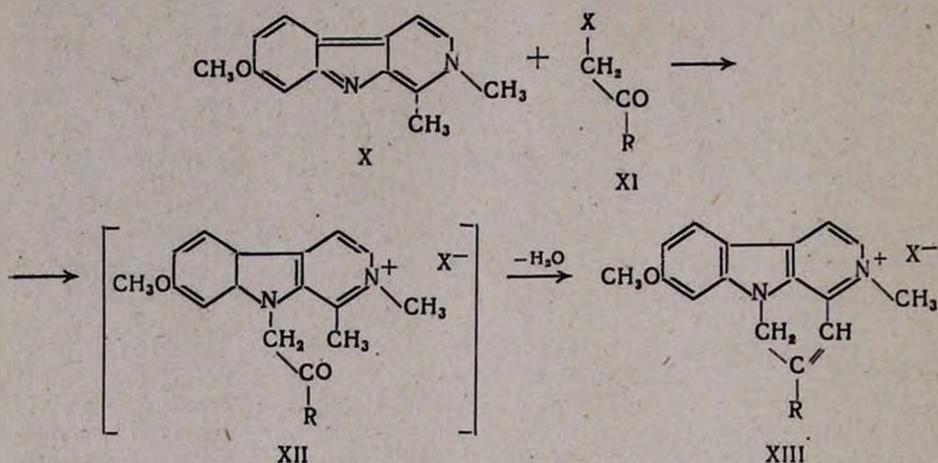
VIII



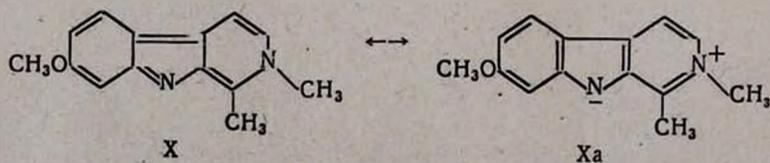
IX

Образование йодгидрата (VIII) было объяснено наличием в реакционной смеси следов воды, хотя исходный метилгарман, по утверждению авторов, был тщательно высушен. Образование галогидоводородных солей исходных оснований при взаимодействии галогидных алкилов с ангидрониевыми основаниями наблюдали и другие авторы [10], которые также полагают, что галогидоводородные кислоты образуются в реакционной среде в результате сольволиза галогидных алкилов следами воды или спиртом.

С целью получения новых данных о реакциях восстановления и алкилирования ангидрониевых оснований β -изокарболинового строения изучены некоторые превращения наиболее доступного основания рассматриваемого ряда — 4-метилгармина (X). В частности ставилась задача выяснить возможность получения четвертичных солей, содержащих тетрациклическую систему кантина алкилированием основания (X) α -галогидокарбонильными соединениями (XI). Предполагалось, что продукты присоединения (XII), содержащие карбонильную и активную, α -пиколиниевую метильную группу, будут подвергаться внутримолекулярной конденсации с образованием кантиниевых солей (XIII)



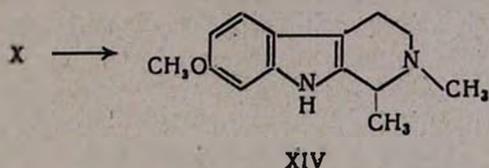
Найдено, что высушенный препарат исходного соединения, по анализу соответствующий безводному основанию (X), реагирует с реактивом Церевитинова, выделяя одну молекулу метана. Способность реагировать с реактивом Церевитинова была ранее обнаружена у алкалоидов — ангидрониевых оснований семпервирина и альстонина, которые подобно основанию (X), не содержат ни гидроксильной, ни имино группы. Наличие в этих алкалоидах активного атома водорода было объяснено [11] присутствием γ -пиколиниевых и, соответственно, α -пиколиниевых фрагментов. И в данном случае способность безводного 4-метилгармина реагировать с реактивом Церевитинова, ранее не наблюдавшаяся, должна быть объяснена присутствием α -пиколиниевой группы



Попытка восстановить метилсульфометилат гармина (II) цинковой пылью в разбавленной уксусной кислоте, подобно опытам Корецкой и сотрудников, оказалось безуспешной; после шестичасового кипяче-

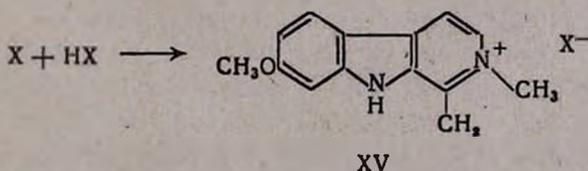
ния из реакционной смеси была выделена только исходная соль, переведенная действием щелочи в 4-метилгармин (X). Следует отметить, что это — неожиданный результат, поскольку известны многочисленные примеры успешного восстановления четвертичных пиридиновых, хинолиновых и изохинолиновых солей цинком или оловом в кислой среде.

При восстановлении 4-метилгармина в щелочной среде этиловый спирт, применявшийся Корецкой с сотрудниками, был заменен бутиловым спиртом. Для того, чтобы с самого начала иметь в растворе ангидрониевое основание (а не ион карболия) исходный раствор был подщелочен едким натром до $\text{pH} > 11$. В этих условиях был получен нормальный продукт восстановления — 4-метил-3,4,5,6-тетрагидрогармин (XIV)



Восстановление основания (X) боргидридом натрия проводилось в метиловом спирте, также подщелоченном едким натром до $\text{pH} > 11$. И тут был получен 4-метил-3,4,5,6-тетрагидрогармин, образующийся и при восстановлении йодметилата гармина боргидридом натрия в метаноле [4]. Таким образом, основание (X), в отличие от оснований, изучавшихся Виткопом, восстанавливается боргидридом натрия. Способность ангидрониевых оснований восстанавливаться боргидридом натрия свидетельствует об их четвертичной природе, выражаемой биполярно-бензойной предельной структурой (Xa).

Исследовались продукты взаимодействия основания (X) со следующими α -галонидкарбонильными соединениями: хлорацетон (XI, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$), йодацетон (XI, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{J}$), бромацетофенон (XI, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$) и метиловый эфир хлоруксусной кислоты (XI, $\text{R} = \text{OCH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$). Выяснилось, что алкилирование основания (X) при индольном атоме азота, действительно, сопровождается образованием галондодородных солей (XV)



в результате чего образуются трудноразделимые смеси. Путем дробной кристаллизации смесей из воды и спирта из продукта присоединения метилового эфира хлоругольной кислоты к основанию (X) удалось выделить кантиниевую соль (XIII, $\text{R} = \text{OH}$, $\text{X} = \text{Cl}$). Из продукта, полученного с бромацетофеноном также была выделена только одна Известия XVIII, 6—5

соль, по-видимому, бромгидрат исходного основания (XV, X=Br). Из смеси солей, полученных с хлорацетоном, были выделены фракции, соответствующие по составу хлористоводородной соли 4-метилгармина (XV, X=Cl), и кантиниевой соли (XIII, R=CH₃, X=Cl), а из смеси, полученной с йодацетатом, удалось выделить три фракции, по составу приближающиеся к трем возможным продуктам реакции—йодгидрату исходного основания (XV, X=J), продукту присоединения йодацетона (XII, R=CH₃, X=J) и кантиниевой соли (XIII, R=CH₃, X=J).

Таким образом, промежуточные продукты присоединения (XII), действительно, подвергаются внутримолекулярной конденсации с образованием кантиниевых солей, хотя в одном случае (с йодацетоном) удалось выделить и продукт алкилирования, не подвергшийся циклизации. Однако эта реакция сопровождается побочным образованием галондоводородной соли исходного основания, причем последняя в некоторых случаях преобладает в смеси, или даже является единственным выделенным продуктом реакции. Разделение образующихся смесей требует многократных кристаллизаций и выходы кантиниевых солей оказываются незначительными.

Экспериментальная часть

4-Метилгармин (X) получался по Фишеру [12] и Перкину-Робинсону [13] осаждением из водного раствора йодметилата или метилсульфометилата гармина теплым 20%-ным раствором едкого натра; вещество сушилось в вакууме при 100° над фосфорным ангидридом. Перкин и Робинсон описали 4-метилгармин как желтое вещество, но его окраска и внешний вид зависят от степени гидратированности; осажденное из водного раствора основание кристаллизуется в желтых иглах, а высушенное, безводное—представляет собой мелко-кристаллический порошок серовато-зеленой окраски, образующий спиртовой раствор красноватого цвета с зеленой флуоресценцией; т. пл. 209°. Найдено %: С 74,19; Н 6,03; N 12,42; акт. Н 0,482. C₁₄H₁₄ON₂. Вычислено %: С 74,33; Н 6,19; N 12,39; акт. Н 0,442.

Восстановление 4-метилгармина натрием в бутаноле. К раствору 8 г (0,0354 моля) 4-метилгармина (X) в 530 мл безводного *n*-бутилового спирта, предварительно подщелоченному едким натром до pH > 11 и нагретому до кипения, по возможности быстро небольшими кусками прибавлено 45 г натрия. После растворения всего натрия реакционная смесь, охлажденная до 70—75°, слита на 1,5 кг измельченного льда и 250 мл концентрированной соляной кислоты. Бутанол отогнан с водяным паром и оставшийся в колбе водный раствор подщелочен. Частично выпавший из щелочного раствора продукт восстановления (2,7 г) отфильтрован, а водный слой экстрагирован эфиром. После удаления эфира осталось еще 2,3 г сырого продукта восстановления. Соединенные порции сырого продукта несколько раз перекристаллизованы из бензола (кипичение с

углем). Получены бесцветные кристаллы, плавящиеся при 169—171°; для 4-метил-3,4,5,6-тетрагидрогармина в литературе [4] указана т. пл. 170—171°. Найдено %: С 73,05; Н 8,21; N 12,12. $C_{14}H_{18}ON_2$. Вычислено %: С 73,04; Н 7,83; N 12,17.

Восстановление 4-метилгармина боргидридом натрия. 6,7 г ангидрониевого основания (X) растворены в 110 мл метанола, подщелоченного едким натром до $pH > 11$. К перемешиваемому раствору при комнатной температуре небольшими порциями постепенно прибавлено 16 г порошкообразного боргидрида натрия. После прибавления восстановителя перемешивание продолжалось еще 3,5 часа, причем первые полтора часа при комнатной температуре, а затем при кипячении реакционной смеси. Метанол отогнан, к остатку прибавлена вода и смесь дважды экстрагирована эфиром. После удаления эфира от высушенного раствора, твердый остаток перекристаллизован из спирта (кипячение с углем), а затем из бензола. Получено 3,1 г бесцветных игл с т. пл. 170—171°; смешанная проба с продуктом полученным в предыдущем опыте, плавилась при 169—171°.

Взаимодействие хлорацетона с основанием (X). Смесь 2,1 г; основания (X), 5 мл хлорацетона и 130 мл сухого бензола умеренно кипятилась с обратным холодильником в течение трех дней. Охлажденная смесь отфильтрована; получено 2,3 г промытой сухим эфиром темно-зеленой смеси солей. Соли были перекристаллизованы из воды (кипячение с углем), а затем многократно перекристаллизовывались из спирта с последующим осаждением эфиром. Смесь удалось разделить на две примерно одинаковые по количеству фракции, одна из которых, светло-желтая с т. пл. 271—272° (разложение) имела состав хлористоводородной соли исходного основания. Найдено %: С 63,98; Н 5,81; N 10,47; Cl 13,53; $C_{14}H_{15}ON_2Cl$. Вычислено %: С 64,00; Н 5,71; N 10,60; Cl 13,52. Другая соль — светло-кремовая с т. пл. 275° (разложение) по составу была близка к хлористому 3,5-диметил-8-метокси-кантинию (XIII, R=CH₃, X=Cl). Найдено %: С 67,61; Н 5,79; N 9,30; Cl 12,62; $C_{17}H_{17}ON_2Cl$. Вычислено %: С 67,88; Н 5,66; N 9,31; Cl 11,81. Повышенное содержание хлора, по-видимому, объясняется некоторой примесью хлористоводородной соли исходного основания.

Взаимодействие йодацетона с основанием (X). Смесь 1,5 г основания (X), 5 мл йодацетона и 100 мл нитробензола нагревалась на водяной бане (80—90°) в течение 3 дней, после чего была охлаждена и отфильтрована. Получено 2,25 г смеси солей темного цвета. После многократных кристаллизаций смесь была разделена на три фракции светло-желтых солей. Фракция с т. пл. 207—209° имела состав йодгидрата исходного основания. Найдено %: С 47,35; Н 4,23; N 7,53; J 35,73; $C_{14}H_{15}ON_2J$. Вычислено %: С 47,45; Н 4,24; N 7,99; J 35,86.

Для фракции, чернеющей с 200° и плавящейся с разложением при ~252—255°, получены аналитические данные, соответствующие:

нециклическому продукту присоединения йодацетона (XII, $R=CH_3$, $X=J$). Найдено %: С 49,42; Н 4,86; N 6,93; J 29,86; $C_{17}H_{19}O_2N_2J$. Вычислено %: С 49,75; Н 4,63; N 6,83; J 30,97.

Третью фракцию составляла соль, также чернеющая при нагревании выше 200° , но не плавящаяся до 300° ; по составу она была близка к кантиниевой соли (XIII, $R=CH_3$, $X=J$), хотя содержание йода было значительно ниже вычисленного, что, возможно, объясняется ошибкой анализа и примесью нециклизовавшегося продукта алкилирования (XII, $R=CH_3$, $X=J$). Найдено %: С 52,33; Н 4,61; N 7,51; J 30,48; $C_{17}H_{19}ON_2J$. Вычислено %: С 52,04; Н 4,33; N 7,14; J 32,39.

Взаимодействие ω -бромацетофенона с основанием (X). Смесь 2,26 г основания (X), 2 г бромацетофенона и 350 мл абсолютного эфира кипятилась с обратным холодильником в течение 3 дней. После фильтрования получено 3,2 г сырой соли, которая очищалась перекристаллизацией из воды (кипячение с углем) и спирта. Выделить продукт, имеющий состав одной из трех возможных солей, не удалось. Получена кремового цвета соль с т. пл. $278-279^\circ$ (разложение), приближающаяся по составу к рбмистоводо родной соли исходного основания. Найдено %: С 54,00; Н 5,55; N 8,93; Br 28,43; $C_{14}H_{15}ON_2Br$. Вычислено %: С 54,72; Н 4,88; N 9,12; Br 26,06.

Взаимодействие хлоруксусного эфира с основанием (X). Смесь 1,5 г основания (X), 3 мл метилового эфира хлоруксусной кислоты и 150 мл сухого эфира кипятилась 3 дня с обратным холодильником. После фильтрования получено 1,4 г соли серо-зеленого цвета. Очистка производилась перекристаллизацией из спирта (кипячение с углем) с осаждением эфиром. Получено небольшое количество светло-желтой соли с т. пл. $265-267^\circ$, которая, судя по аналитическим данным является хлористым 3-метил-5-окси-8-метоксикантином (XIII, $R=OH$, $X=Cl$). Найдено %: С 63,37; Н 5,34; N 9,33; Cl 13,80; $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$. Вычислено %: С 63,47; Н 4,99; N 9,25; Cl 11,73.

Повышенное содержание хлора и тут, возможно, объясняется примесью хлористоводородной соли исходного основания.

Тот же результат был получен при проведении реакции в нитробензоле.

В ы в о д ы

Показано, что 4-метилгармин восстанавливается натрием в кипящем *n*-бутиловом спирте и боргидридом натрия в метаноле в Рутетрагидро-производное; цинк и уксусная кислота, как уже указывалось в литературе, не восстанавливают метилсульфат этого ангидронового основания.

Взаимодействие 4-метилгармина с α -галогидокарбонильными соединениями приводит к образованию трудноразделимых смесей, содер-

жащих наряду с продуктами алкилирования и соответствующими кантиниевыми солями галоидоводородные соли исходного основания.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 19 XI 1964

Ֆ. Ռ. Շիրոյան, Ա. Գ. Թերզյան և Գ. Ց. Թազևոյան

ԻՆԴՈՒԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVI. 4-Մեթիլհարմինի մի քանի հատկությունների մասին

Ա մ փ ո փ ու մ

Յ-Կարբոլինալին շարքի անհիդրոնիումալին հիմքերի որոշ հատկությունները մինչև այժմ լրիվ չեն պարզվել: Այդ հիմքերը ջրածնով ծնման մոմենտին վերականգնելու մասին գրականություն մեջ կան միայն սակավաթիվ, այն էլ հակասական տվյալներ: Հակասական տվյալներ կան նաև անհիդրոնիումալին հիմքերի հալոգենածանցյալների հետ փոխազդման վերաբերյալ:

Այդ ուղղությամբ նոր տվյալներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրել ենք 4-մեթիլհարմինի մի քանի փոխարկումները: Ցույց է տրվել, որ 4-մեթիլհարմինը վերականգնվում է նատրիումով և եռացող բուտիլալին լակոնով, ինչպես նաև նատրիումի բորհիդրիդով՝ մեթանոլալին լուծույթում, առաջացնելով 4-մեթիլ-3,4,6-տետրահիդրոհարմին:

Ցույց է տրված նաև, որ α-հալոգենկարբոնիլալին միացությունների հետ 4-մեթիլհարմինի փոխազդումը ուղեկցվում է կողմնակի փոխարկումներով: Ստացվող պրոդուկտը հանդիսանում է 4-մեթիլհարմինի համապատասխան հալոգենըրածնական աղի և ալկիլման պրոդուկտի ցիկլացումից առաջացած կանտինիումի աղի խառնուրդ: Մի դեպքում անջատված է նաև ցիկլացմանը չենթարկված ալկիլման պրոդուկտը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Schwarz, E. Schlittler, Helv. Chim. Acta 34, 629 (1951).
2. Н. И. Корецкая, А. В. Данилова, Л. М. Уткин, ЖОХ 27, 542 (1957).
3. W. O. Kermack, W. H. Penkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 121, 1872 (1922).
4. См. напр. Л. Н. Яхонтов, М. В. Рубцов, ЖОХ 28, 3108 (1958); М. В. Рубцов, Л. Н. Яхонтов, Д. М. Краснокутская, ЖОХ 29, 3268 (1959).
5. B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 75, 3361 (1953).
6. M. Shimizu, F. Uchimaru, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 6, 324 (1958); C. A. 53, 428 (1959); H. Kaneko, Yakugaku Zasshi, 80, 1357 (1960); H. B. McPhillamy, C. F. Huebner, E. Schlittler, A. F. St. André, P. R. Utshafer, J. Am. Chem. Soc. 77, 4335 (1955).
7. P. Коновалова, А. Орехов, Arch. Pharm. 272, 748 (1934); R. O. Kermack, R. H. Slater, J. Chem. Soc. 1928, 789; I. D. Spenser, J. Chem. Soc. 1956, 3659.
8. J. W. Cook, J. D. Loudon, P. Closkey, J. Chem. Soc. 1951, 1203; J. W. Cook, R. M. Galley, J. D. Loudon, J. Chem. Soc. 1954, 568; Th. Wleland, E. Neeb, Lieb. Ann. 600, 161 (1956).
9. A. P. Gray, E. E. Spinner, C. J. Cavallito, J. Am. Chem. Soc. 76, 2792 (1954).

10. *R. N. Gupta, I. D. Spenser, Can. J. Chem. 40, 2041 (1954); I. J. Pachter, R. F. Raffauf, G. E. Ulliot, O. Ribeiro, J. Am. Chem. Soc. 82, 5187 (1960).*
11. *R. B. Woodward, B. Witkop, J. Am. Chem. Soc. 71, 379 (1949); R. C. Elderfield, A. P. Gray, J. Org. Chem. 16, 506 (1951).*
12. *O. Fischer, Ber. 30, 2481 (1898).*
13. *W. H. Perkin, R. Robinson, J. Chem. Soc. 115, 933 (1919).*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.364.1+631.85+66.011

С. С. Караханян, Г. О. Григорян и Р. Л. Мирумян

Комплексная переработка поваренной соли

V. Получение азот-фосфорного сложного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония

Ранее нами было показано [1], что при 60%-ной концентрации бисульфата аммония и норме кислотности 72 весовые части серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) оптимальным временем для разложения апатитового концентрата бисульфатом является 40—60 минут. Пульпа, полученная после варки, имеет степень разложения апатита, равную 86% и влажность 28%. После хранения в течение 7 суток апатитовый концентрат разлагается практически полностью.

При производстве простого суперфосфата полное разложение апатитового концентрата достигается на 21—28 день [2]. Однако, в этом случае получается густая пульпа, что облегчает организацию складского хозяйства. В случае же разложения апатита бисульфатом аммония пульпа получается незагустевающей, что затрудняет хранение пульпы в течение семи суток, необходимых для ее дозревания.

В данном исследовании изучалась возможность получения азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе: а) по схеме производства простого суперфосфата с окончанием процесса разложения апатита на складе; и б) с исключением процесса разложения апатита на складе.

а) *Получение азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе по схеме производства простого суперфосфата.* Проводилось два опыта по взаимодействию бисульфата аммония с апатитом в идентичных условиях: в круглодонный реактор помещено 2560 г NH_4HSO_4 , 1505 г апатитового концентрата и 1700 г воды. Реактор снабжен мешалкой и соединен с обратным холодильником. Температура опыта—95—98°C. Полученную в первом опыте незагустевающую пульпу хранили семь суток до степени разложения апатитового концентрата, равной 98%, после чего удобрение высушивали до влажности 1,6%.

Полученная после второго опыта незагустевающая пульпа смешивалась с первой порцией высушенного продукта (ретура). Смесь имела влажность 17%, степень разложения апатита 91%. После по-

дачи ретур в количестве 60% от общего получалась затвердевшая масса, которую можно хранить на складе навалом и перелопачивать. Анализ показал, что после суточного хранения P_2O_5 усв. составлял 91%, а после семисуточного — 96%.

Исходя из вышесказанного, нами рекомендуется разлагать апатит бисульфатом аммония при 95—98° с продолжительностью варки 60 минут, к полученной пульпе (влажность 26—28%) добавлять ретур в количестве 60% от веса пульпы и хранить на складе семь дней. После семисуточного хранения степень разложения апатитового концентрата достигает 96%, т. е. продолжительность второй стадии реакции (на складе) в четыре раза меньше, чем в случае простого суперфосфата. Это объясняется тем, что скорость разложения фосфоритов лимитируется диффузионными силами, величина которых зависит от количества жидкой фазы. При разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония количество жидкой фазы равно 50—53% против 28—35% [3] суперфосфатной массы.

Увеличение времени пребывания пульпы в реакторе приводит к повышению степени разложения апатита, что сокращает время складского хранения, необходимого для дозревания пульпы. Так, при продолжительности варки два часа (влажность пульпы — 33%), имеем степень разложения P_2O_5 — 90,5, после двухсуточного отстаивания — 100%.

Анализ газа на выходе реактора не показал наличия фтора. Весь фтор остается в удобрении, где его содержание составляет примерно 1%. При сушке удобрения ($t^\circ = 100^\circ C$) основная часть фтора улетучивается, что объясняется увеличением парциального давления SiF_4 , HF , H_2SiF_6 в жидкой фазе.

б) *Получение азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе с исключением процесса разложения апатита на складе.* Сокращение времени хранения на складе, необходимого для дозревания пульпы, при увеличении времени варки в реакторе подтверждает возможность получения азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе бескамерным способом и без складского дозревания. С этой целью изучалась степень разложения апатита в зависимости от времени пребывания пульпы в реакторе (60, 120 и 240 минут).

Условия опыта следующие: Взято апатита — 35 г, бисульфата аммония — 60 г, воды — 60 г. Температура опыта — 97°С. Полученный продукт высушивался до постоянного веса при температурах 50, 70, 80, 90°С. До и после сушки определялось содержание P_2O_5 общ. и P_2O_5 усв.. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Как следует из полученных результатов, с увеличением продолжительности пребывания пульпы в реакторе до четырех часов степень разложения достигает 91%. При сушке удобрения до постоянного веса (сушка проводилась в сушильном шкафу и длилась 2—2,5 суток) удалось получить продукт с содержанием P_2O_5 усв. = 99,3%.

После двухчасовой экспозиции и сушки (до постоянного веса) при 50 и 70°C, а также после четырехчасовой экспозиции имеем почти стопроцентное разложение апатита (99—99,2%).

При получении суперфосфата в незагустевающей пульпе из фосфоритов Кара-Тау [3] установлено, что при сушке пульпы полностью разложившегося фосфата при температуре 80, 90, 100° и продолжительности более 30 минут имеет место ретроградация усвояемого фосфорного ангидрида.

Таблица 1

Состав азот-фосфорного удобрения (по P_2O_5), полученного в реакторе при продолжительности опыта 1, 2 и 4 часа при сушке до постоянного веса при различных температурах (без ретурга)

Температура сушки в °С	Содержание P_2O_5 общ. в %	Содержание P_2O_5 усв. до сушки в %	Содержание P_2O_5 усв. после сушки в %	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$ до сушки	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$ после сушки	Условия опыта
1	2	3	4	5	6	7
Продолжительность варки — 60 минут						
50	12,65	10,9	11,3	86,3	89,5	Апатит — 35 г Бисульфат аммония — 60 г Вода — 60 г Температура — 97°C
70	12,65	10,9	11,15	86,3	88,2	
80	12,65	10,9	11,55	86,3	81,4	
90	12,65	10,9	11,04	86,3	87,4	
Продолжительность варки — 120 минут						
50	12,55	11,4	12,47	90,4	99,2	Условия те же
70	12,55	11,4	12,47	90,4	99,2	
80	12,55	11,4	11,20	90,4	89,4	
90	12,55	11,4	11,90	90,4	94,6	
Продолжительность варки — 240 минут						
50	12,55	11,42	12,40	91,0	99,0	Условия те же
70	12,55	11,42	12,35	91,0	98,5	
80	12,55	11,42	12,35	91,0	98,5	
90	12,55	11,42	12,42	91,0	99,3	

С целью изучения зависимости перехода P_2O_5 в усвояемую форму и явления ретроградации от времени сушки апатит разлагался бисульфатом аммония при продолжительности варки два часа.

Полученную пульпу смешивали с ретуром из соотношения пульпы к ретуру = 1:1 и высушивали при $t = 50, 70, 80, 100^\circ\text{C}$. Продолжительность сушки 30, 60, 120 минут.

Результаты опытов представлены в таблице 2. Как следует из полученных результатов, после варки имеем степень разложения P_2O_5 — 90,5%. После сушки в течение 30 минут при 50° степень раз-

ложения составляет уже 96%, при 60° и при 120 минутах—96—100%. Отдельные отклонения в содержании P_2O_5 при сушке укладываются в пределы воспроизводимости анализов.

Таблица 2

Состав азот-фосфорного удобрения (по P_2O_5) в зависимости от длительности сушки

Продолжи- тельность сушки в минутах	Содер- жание $P_2O_{5\text{общ.}}$ в %	Содер- жание $P_2O_{5\text{зусв.}}$ в %	Степень разложения $\frac{P_2O_{5\text{зусв.}} \cdot 100}{P_2O_{5\text{общ.}}}$	Влажность в %	Примечание
Температура 50°					
0	14,7	13,8	94,0		Весовое соотношение ретура к пульпе—1:1
30	14,7	14,2	96,0	15,0	
60	14,7	14,7	100,0	12,4	
120	14,7	14,5	98,7	11,2	
Температура 70°					
0	14,7	13,8	94,0		Условия опыта Апатит—35 г Бисульфат аммония—60 г Температура—90°С Продолжительность варки— 2 часа. Вода—60 г
30	14,7	13,1	89,0	14,1	
60	14,7	14,2	97,0	11,6	
120	14,7	14,7	100,0	10,5	
Температура 80°					
0	14,7	13,8	94,0		Влажность после опыта— 37,8% Влажность после ретура— 21%
30	14,7	14,7	100	14,0	
60	14,7	13,9	95,0	11,5	
120	14,7	14,7	100,0	10,6	
Температура 100°					
0	14,7	13,8	94,0		
30	14,7	14,2	96,5	12,8	
60	14,7	14,2	96,5	10,9	
120	14,7	14,3	97,5	8,8	

Из таблицы 2 видно также, что при сушке пульпы, полученной при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония с добавкой ретура, ретроградация усвояемого P_2O_5 отсутствует. Это еще раз подтверждает тот факт, что здесь P_2O_5 в отличие от суперфосфатной массы находится в виде фосфатов аммония.

На основе полученных результатов предлагается следующая технологическая схема получения азот-фосфорного удобрения. Разложение апатитового концентрата бисульфатом при норме 100% по стехиометрии (без учета наличия сульфата аммония; при учете последнего кислотность сокращается на 10—15% [1]) производится в последовательно установленных реакторах (6) (см. схему). Температура в реакторах поддерживается равной 95—98°. Бисульфат аммония кон-

центрации 50—60% через расходомер поступает в реактор, куда через дозатор (4) подается апатит из бункера (2). Пульпа перемешивается в реакторе в течение двух часов. Из последнего реактора она поступает в смеситель (7), туда же подается ретур из бункера (2). Содержание влаги в пульпе после реактора 28—33% ($T:Ж = 2-2,6:1$), а после подачи ретура — 19—21%; соотношение $T:Ж = 4:1$.

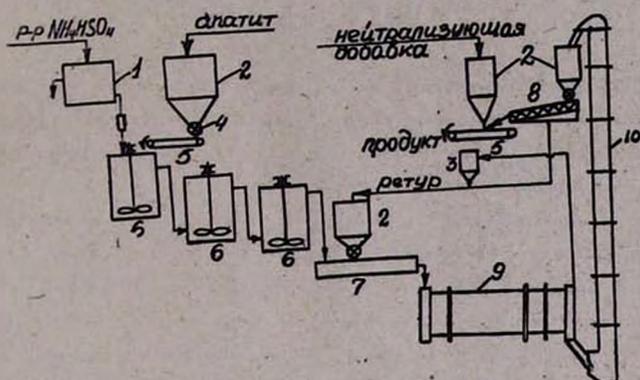


Рис. 1.

Продукт с влажностью 19—21% поступает в сушильный барабан (9), где одновременно происходит грануляция и сушка продукта. После сушки продукт подается элеватором (10) на грохот (8) где рассеивается на фракции. Крупные частицы выводятся как продукт, а мелкие из грохота и циклона (3) возвращаются в бункер для ретура (2).

Продукт после нейтрализации подается на склад. Степень разложения апатита достигает в реакторе 90,5%, в готовом продукте 97—99%.

В ы в о д ы

Исследованы условия получения азотно-фосфорного удобрения в загустевающей пульпе по схеме производства простого суперфосфата и в незагустевающей пульпе с исключением процесса разложения апатита на складе.

На основе полученных данных предлагается новая технологическая схема производства азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония.

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Ն. Գրիգորյան և Ռ. Լ. Միրումյան

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

V. Ամոնիումի բիսուլֆատի և ապատիտային կոնցենտրատի փոխազդմամբ ազոտ-ֆոսֆորական բարդ պարարտանյութի ստացում

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հաղորդումներում ցույց ենք տվել, որ ամոնիումի բիսուլֆատը սուպերֆոսֆատի արտադրության մեջ կարող է լրիվ փոխարինել ծծմբական թթվին և փոխազդելով ապատիտային կոնցենտրատի հետ, առաջացնել ազոտ-ֆոսֆորական պարարտանյութ:

Ներկա աշխատանքում մշակված է այդ պարարտանյութի ստացման տեխնոլոգիան: Ցույց է տրված, որ նշված պարարտանյութը կարելի է ստանալ հասարակ սուպերֆոսֆատի ստացման սխեմայով, եթե ելանյութի փոխազդմամբ ստացվող պուլպային (նախկին հաղորդումներում նշված օպտիմալ պայմաններում) ավելացվի պատրաստի պրոդուկտ (րետուր) 1:1 հարաբերությամբ հասունացման համար տալով 7 օր ժամանակամիջոց:

Ուսումնասիրված է ստացվող պուլպայի չորացման կինետիկան և առաջարկվում է նշված պարարտանյութի ստացման նոր տեխնոլոգիական սխեմա, որի կիրառումը հնարավորություն է տալիս պրոդուկտն ստանալ անընդհատ գործող սխեմայով, հատկավոր վիճակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 516 (1965).
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Госхимиздат, Ленинград, 1961; С. Н. Вольфович, А. Н. Егоров, Д. А. Эпштейн, Общая химическая технология, том 1, Госхимиздат, Москва, 1952.
3. М. Е. Позин, Б. А. Копылов, Новые методы получения минеральных удобрений, Госхимиздат, Ленинград, 1962.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.74+546.668

С. А. Бабаян

Взаимодействие ортосиликата никеля с ортосиликатом иттербия

В предыдущем сообщении [1] нами были представлены некоторые данные по изучению взаимодействия ортосиликатов кобальта и иттербия.

Ортосиликат никеля (Ni_2SiO_4) при температурах выше $1550^{\circ}C$ диссоциирует на NiO и SiO_2 [2, 3]; это, естественно, усложняет характер его взаимодействия с ортосиликатом иттербия и вносит соответствующие изменения в фазовую диаграмму, представленную на рисунке 1. Методика исследований описывалась нами ранее [1].

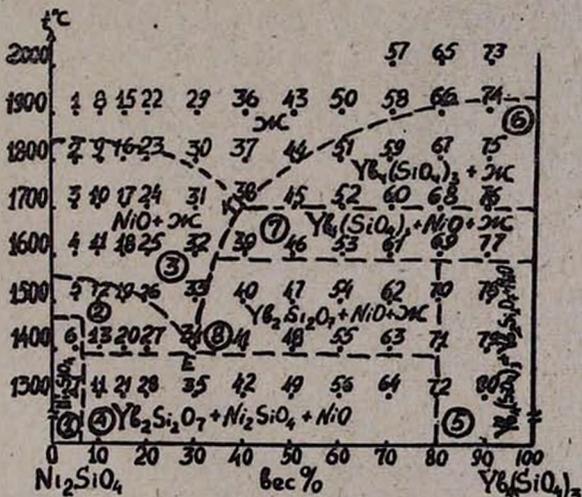


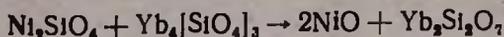
Рис. 1.

Как видно из рисунка, в псевдобинарном разрезе $Ni_2SiO_4 - Yb_2[SiO_4]_2$ образуется восемь полей кристаллизации. Ниже приводится их краткое описание.

Поле № 1 примыкает к ординате ортосиликата никеля и представлено его твердыми растворами. Из-за несоответствия некоторых условий, необходимых для проявления гетеровалентного изоморфизма (поляризуемость ионов, структура кристаллических решеток), обра-

зующиеся твердые растворы распространяются на очень незначительную площадь (5—7% вес. $\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$).

Как в системе $\text{Co}_2\text{SiO}_4-\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$, так и в этом случае ортосиликат иттербия устойчив при температурах выше 1600°C (поля №№ 6 и 7); при более низких температурах между ортосиликатами никеля и иттербия происходит необратимая реакция:



Реакционная область лежит в широком интервале температур и охватывает составы, обусловленные полями №№ 2, 4, 5, 8.

Вышеуказанная реакция протекает полностью при составах, содержащих 80% (вес.) $\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$ и 20% (вес.) Ni_2SiO_4 ; при недостатке какого-нибудь компонента в конце реакции остается избыточное количество того или иного исходного компонента. Этим объясняется присутствие в фазовой диаграмме $\text{Ni}_2\text{SiO}_4-\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$ полей №№ 4 и 5. Кроме того, фазовый состав поля № 4 обусловлен стабилизацией ортосиликата иттербия незначительным количеством закиси никеля, освободившейся в результате реакции.

Очень интересным является поле № 3, которое образуется в результате термической диссоциации ортосиликата никеля. Хотя теоретически это поле является полем кристаллизации закиси никеля, однако, его можно разделить на две самостоятельные части. Первая находится выше 1650° , где наблюдается термическая диссоциация и восстановление закиси никеля до металла, вследствие чего жидкая фаза обогащается SiO_2 , что приводит к появлению в ней явления ликвации, и вторая — ниже 1650° , где этот процесс отсутствует.

Термической диссоциацией ортосиликата никеля объясняется присутствие закиси никеля в фазовых полях № 7 и 8.

В псевдобинарном разрезе $\text{Ni}_2\text{SiO}_4-\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$ выявлены две нововариантные точки: „К“ — являющаяся проекцией кривой совместной кристаллизации NiO и $\text{Yb}_4[\text{SiO}_4]_3$ на гипотетической тройной диаграмме $\text{NiO}-\text{Yb}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и „Е“ — тройной эвтектической точки.

Более подробное сообщение об этой системе будет опубликовано позднее.

Институт химии силикатов АН СССР,
Ереванский научно-исследовательский
институт химии Госплана СССР

Поступило 6 VII 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Бабаян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 529 (1965).
2. Н. А. Горюнов, С. А. Бабаян, ЖНХ (в печати), (1965).
3. P. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw, J. Amer. Chem. Soc. 46, 12, 579 (1963).

ՀԱԿՈՐ ԳԱՐԵԳԻՆԻ ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

(Մենդյան 90-ամյակի առթիվ)

Հայաստանում Սովետական իշխանություն հաստատվելու առաջին իսկ տարվանից Երևանի պետական համալսարանում հավաքվեցին մի շարք ակադեմիկոս գիտնականներ, որոնք իրենց ողջ գիտելիքներն ու ամբողջ եռանդը նրավիրեցին սովետական գիտությունն ու հայրենիքին ծառայելու դործին: Գիտության այդպիսի գործիչների թվին է պատկանում Հակոբ Գարեգինի Հովհաննիսյանը:

Հակոբ Հովհաննիսյանը ծնվել է 1875 թվականի դեկտեմբերի 21-ին Շուշի քաղաքում: 1896 թվին ավարտելով տեղի թեմական դպրոցը, բարձրագույն կրթությունն ստացել է Բեռլինի համալսարանում, մասնագիտանալով քիմիայի մեջ: 1902 թվականին Հեյդելբերգի համալսարանում պաշտպանել է դոկտորական դիսերտացիա և վերադառնալով Անդրկովկաս, աշխատել Բաքվում որպես քիմիկոս և բակտերիոլոգ: 1917 թվականին ընդունվել է բոլշևիկյան պարտիայի մեջ, մասնակցել է քաղաքացիական կռիվներին Բաքվում (1918 թ.) և Հայաստանում (1921 թ.):

1920 թվականի վերջերին եկել է Երևան և մի շարք տարիներ աշխատել որպես Սովետական Հայաստանի ժողովրդական տնտեսության խորհրդի անդամ: 1921 թվականի հոկտեմբերին աշխատանքի է անցնում Երևանի պետական համալսարան՝ որպես ուսուցիչ, այդ պաշտոնը վարելով մինչև 1930 թվի հուլիս ամիսը: 1925 թվին նրան շնորհվում է պրոֆեսորի կոչում:

Հ. Գ. Հովհաննիսյանը համալսարանի բժշկական և գյուղատնտեսական ֆակուլտետներում կարդացել է ֆիզիոլոգիական և օրգանական քիմիա առարկաների դասընթացը:

Համալսարանում այդ ժամանակ մեծ դժվարություն էր ներկայացնում ուսումնական պրոցեսի կազմակերպման գործը. չկային քիչ թե շատ հարմար լսարաններ, լաբորատորիաներ, կաբինետներ: Գիտական աշխատանքի համար անհրաժեշտ լաբորատորիական սարքավորումներ ձեռք էին բերվում պրոֆեսոր Հովհաննիսյանի սրտացավ ջանքերով: Նրա ղեկավարությամբ բժշկական ֆակուլտետին կից 1924 թվականին կազմակերպվեց քիթքիմիայի ամբիոն, որի գիտական աշխատանքները նա ղեկավարում էր 1924—1937 թվականներին:



Ե. Վ. Ակունյանի հետ միասին Հ. Գ. Հովհաննիսյանն առաջարկել է որպիսի նոր կատալիզատոր՝ պարատոլուոլուլֆոթթթուն ացետալինների սինթեզի համար, որի շնորհիվ նրանց հաջողվել է զգալիորեն մեծել բով ստանալ մի շարք ացետալիններ, քան ստացվում էր մինչ այդ գոյություն ունեցող մեթոդներով:

Պրոֆեսոր Հ. Գ. Հովհաննիսյանը Հ. Խ. Բունյաթյանի հետ միասին առաջինը ռեսպոնդիկայում ուսումնասիրեց վիտամին C-ի պարունակությունը խաղողի տեղական սորտերում և վիտամին A-ի պարունակությունը Սևանա լճի տարբեր ձկներում (իշխան, բախտակ և այլն):

Մինչև վիտամին C-ի կառուցվածքի պարզարանումը մի շարք մանրամասն լաբորատորիական հետազոտությունների վրա հենվելով, նրանք հանգեցին այն եզրակացությանը, որ վիտամին C-ն տանի ենդիոլային կառուցվածք: Այդ դրույթը երկու տարուց հետո հաստատվեց նաև այլ հետազոտողների կողմից:

Հ. Գ. Հովհաննիսյանն աշխատակցել է պարբերական թերթերին և գիտական ամսագրերին:

Մեր երկրի զարգացման հետ զուգընթաց բժշկական ֆակուլտետը հաստատված քայլերով առաջ ընթացավ: 1930 թվականին Երևանի պետական համալսարանի բժշկական ֆակուլտետի բազայի վրա կազմակերպվում է բժշկական ինստիտուտ:

Ինստիտուտի ղեկավար է նշանակվում 1930 թվականին պրոֆեսոր Հակոբ Հովհաննիսյանը և այն գլխավորում մինչև 1936 թվականը: Պրոֆեսոր Հովհաննիսյանի ղեկավարությամբ ամրապնդվում են բժշկական ինստիտուտի ամբիոնները և կազմակերպվում կլինիկաները: Նրա ջանքերի շնորհիվ կառուցվում է բժշկական ինստիտուտի նոր կորպուսը: Պրոֆեսոր Հ. Հովհաննիսյանը գլխավորում է ինստիտուտի բիոքիմիայի ամբիոնի աշխատանքները և բիոքիմիայի լաբորատորիայի կազմակերպման աշխատանքները: Հ. Հովհաննիսյանը բացառիկ վերաբերմունք ուներ գիտության և գիտական աշխատանքի նկատմամբ, նա իր աշխատավարձից հատկացումներ էր անում բիոքիմիայի ամբիոնի կահավորման և ամբիոնի աշխատակիցների գիտական գործուղմանների համար:

Հ. Գ. Հովհաննիսյանը Ս. Պ. Ղամբարյանի, Պ. Բ. Քալանթարյանի, Լ. Ա. Ռոտինյանի և ուրիշների հետ միասին գործուն մասնակցություն է ունեցել Հայաստանում քիմիական արդյունաբերության զարգացման բազմաթիվ խնդիրների քննարկմանը: Նրա ղեկավարությամբ աճել են մասնագիտական նոր գիտական կադրեր, որոնց թվում են ակադեմիկոս Հ. Խ. Բունյաթյանը, բժշկական ինստիտուտի առաջատար ամբիոնների մի շարք վարիչներ, դոկտոր պրոֆեսորներ՝ Ա. Հ. Միրզոյանը, Լ. Բ. Հարությունյանը, Վ. Գ. Մխիթարյանը և ուրիշները:

Հ. Գ. Հովհաննիսյանը բացառիկ մեծ հեղինակություն և հարգանք էր վայելում ուսանողության և դասախոսական կազմի շրջաններում: Ակտիվ մասնակցություն ուներ պարտիական հասարակական կյանքում. նա քանիցս ընտրվել է Հայաստանի կոմպարտիայի վերստուգիչ հանձնաժողովի և Հայաստանի Կենտգործկոմի անդամ: Բարձր գնահատելով Հ. Գ. Հովհաննիսյանի գիտելիքները և գիտամանկավարժական բեղմնավոր գործունեությունը, Հայաստանում սովետական կարգեր հաստատելու 15-ամյակին Կենտգործկոմի նախագահության որոշմամբ նրան շնորհվել է գիտության վաստակավոր գործիչի կոչում:

Հակոբ Գարեգինի Հովհաննիսյանը մահացել է 1941 թվականին: Հայաստանի քիմիական հասարակայնությունը բարձր է գնահատում Հ. Գ. Հովհաննիսյանի մեծ ծառայությունները գիտությունների և, հատկապես, քիմիայի զարգացման գործում:

Ս. Ա. ԲԱՏԻԿՅԱՆ

ИСПРАВЛЕНИЯ

К статье К. Т. Оганесяна и А. Б. Налбандяна „Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами“, опубликованной в № 3 (стр. 237—243), следует сделать следующие исправления:

1. стр. 237, II строка сверху вместо „водосодержащих“ — „водородсодержащих“.

2. на рис. 4 начало температурной шкалы должно соответствовать 550°C вместо 500°C.

3. поменять местами подписи под рисунками 5 и 6.

4. поменять местами подписи под рисунками 1 и 2.

5. вместо рис. 1, приведенного в тексте, должен быть рисунок представленный ниже.

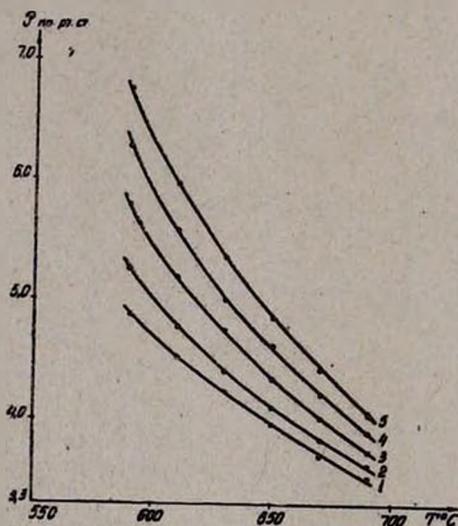


Рис. 1.

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

Արտահամայն Ա. Ա., Արտոշյան Ս. Մ. — Հայագիտական հոդուածներ, ջրածնի և հալոգենների (Cl, Br և I) համառոտագրութիւնները 210. Ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի ու ածխածնի, ջրածնի, ծծմբի և հալոգենների միաժամանակյա որոշումը օրգանական միացութիւնների մեջ—532:

Ազատյան Վ. Գ., Վասիլյան Մ. Վ., Հայրապետյան Լ. Մ. — Դիմեթիլմիթիլէթիլիզարբիտիլի ուղիքները սինթէզ—530:

Ազարյան Հ. Ա., տես Հարոյան Հ. Ա.

Ազնաուրյան Ն. Վ., տես Քերպյան Ա. Գ.

Աբաղյան Ս. Մ., տես Աբրահամյան Ա. Ա.

Ալեքսանյան Ռ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Ալչուզյան Ա. Հ., Գոյուզաղյան Ա. Ա., Մեսրոպյան Կ. Գ., Աշիկյան Մ. Ա. — Սվարանցի երկաթաօքիլիտային հանքաքարերի մագնիսական դաման միջոցով հարստացմամբ ստացված պոչերի բնական վերամշակումը: I. Մծմբական և աղտական թթուներում պոչերի լուծելիութան ուսումնասիրութիւնը—86. III. Պոչերի ազոթթվային լուծուցիւթների վերամշակումը ամոնիում-մագնիսիում-կարբոնատային եղանակով—313:

— Մանտիկյան Մ. Հ., Հախլիբրդյան Մ. Մ. — Հիդրման ազոտրոջիտի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութիւնը: VI. Սիլիկատի վրա ազոտրոջիտ Pd—Ni խառը կատալիզատորների ուսումնասիրութիւնը—244:

Աղբալյան Ս. Գ., Ներսիսյան Լ. Ա., Մուշեղյան Ա. Վ. — 1-Տեղակայված 3,4-դիհիդրոքսիպիտիլիտների ինֆրակարմիր սպեկտրների մասին—204:

— Ներսիսյան Լ. Ա., Նշանյան Ա. Հ. — Երարիլուծի աղերի կերպասումը հեաերոցիկլիկ միւլթիլիտների սինթէզում, III. 3,4-Դիհիդրոքսիպիտիլիտ-1-(1'-ալիլիլ)քաջախաթթուների տանցյալների սինթէզ—83:

Աղումյան Ա. Հ., տես Գուրգարյան Ա. Հ.

Ալվազյան Ռ. Հ., տես Ինճիկյան Մ. Հ.

Ալվազյան Մ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Աճառյան Է. Ա., տես Բարսեղյան Ա. Ք.

Աշիկյան Մ. Ա., տես Ալչուզյան Ա. Հ.

Ապյան Ս. Ս., տես Դարբինյան Մ. Վ.

Առաքելյան Է. Ա., տես Մովսիսյան Հ. Վ.

Ասոյան Է. Լ., տես Ծառյան Հ. Տ.

Ավազյան Ս. Ն., տես Դարբինյան Մ. Վ.

Ավազյան Ս. Ն., Կարապետյան Ռ. Ա. — Քրոմի և մանգանի կոմպլեքսային միացութիւնները 1-դիմեթիլամինառուտիլ-2-ի հետ—16. Երկարժեք մանգանի և նիկելի կոորդինացիոն միացութիւնները 1-քլոր-բուտադիեն-1,3-ի հետ—188:

Ավետյան Մ. Հ., Նիկողոսյան Լ. Լ., Մացոյան Ա. Գ. — Դիքլորիդարբինի միացումը գիլիսիլացետիլենային տեղակայված ածխաջրածիւններին—427:

Արսեղյան Հ. Բ., տես Մկրտչյան Գ. Մ.

Ափիյան Ս. Ս., տես Սարգսյան Մ. Հ.

Աֆրիկյան Վ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաբայան Ա. Ք., տես Ինճիկյան Մ. Հ., Մարտիրոսյան Գ. Ք.

Բաբայան Ա. Ք., Թահմազյան Կ. Ց., Աճառյան Է. Ա. — Հետազոտութիւններ ամոնիտի և ամոնիումային միացութիւնների բնագագումում: XXVII. 1,5-Երկ-(եռալիլամոնիում)-պենտիլ-2-ները հիմնային ճեղքումը—252: XXVIII. 1,5-Երկ-(եռալիլամոնիում)-պենտիլ-2-ները հիմնային ճեղքումը—262:

— Իճեկիյան Մ. Հ., Բաղդասարյան Հ. Բ. — Հետազոտութիւններ ամոնիտի և ամոնիումային միացութիւնների բնագագումում: XXIX. Ալիլ խումբ պարունակող պիպերազինիլուծի աղերի հիմնային ճեղքումը—347:

— Իճեկիյան Մ. Հ., Գեղբլյան Ժ. Գ. — Հետազոտութիւններ ամոնիտի և ամոնիումային միացութիւնների բնագագումում: XXV. Բ, Գ-Չեղանցած խմբի ծ-դիքլորմերթրոյային բուտիլ խումբ պարունակող շրթրոջային ամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը—26. XXX. Մեթոքսի տեղակալիչ պարունակող շրթրոջային

ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը—351:

— ԻճԵԽյան Մ. Հ., Դրիզորյան Ա. Ա., Մինասյան Ի. Բ., Հովակիմյան Մ. Ժ. — Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընթացվառում: XXVI. Բուսին-2-իլային կենտրոնական, ուղղակի և ալիլային տիպի կոզքի աղիկայներ սպարունակող 1,4-երկամոնիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը—166:

Բաբայան Հ. Գ., տես Եղոյան Ռ. Ս.
Բաբայան Հ. Գ., Հովհաննիսյան Է. Բ., Դյունաշյան Ա. Պ., Սայամյան Է. Ա.—0° և 25°-ում $Na_2SiO_3 - K_2SiO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - H_2O$ քառակուսանկետ փոխադարձ սիստեմի լուծելիությունը գիտադարձ—545:

Բաբայան Ս. Ա., — Գորալտի օրթոսիլիկատի փոխերգործությունը իտաերբիումի օրթոսիլիկատի հետ—630. Նիկելի օրթոսիլիկատի փոխերգործությունը իտաերբիումի օրթոսիլիկատի հետ—621:

Բաբիյան Ն. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.
Բաղաճյան Շ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Բաղդոստորյան Հ. Բ., տես Բարսայան Ա. Թ.
Բաղդասարյան Ռ. Վ., տես ՄԵԼճոնյան Լ. Գ.
Բառիկյան Ս. Ա., — Հ. Գ. Հովհաննիսյանի (ծննդյան 90-ամյակի առթիվ)—629:

Բարսամյան Ս. Թ., տես Դոնաթյան Ն. Մ.
Բեգիկյան Ռ. Մ., տես Դուբոզայան Ա. Հ.
Բեյլեյան Ն. Մ., տես Չալթիկյան Հ. Հ.
Գամբուրյան Հ. Հ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
Գայբակյան Ա. Հ., տես Թառայան Վ. Մ.
Գեղամյան Ժ. Գ., տես Բարսայան Ա. Թ.
Գյուլգաղյան Ա. Ա., տես Ալլուչյան Ա. Հ.
Գյուլնաշյան Ա. Պ., տես Բարսայան Հ. Գ.
Գևորգյան Շ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Գևորգյան Ս. Խ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
Գրիգորյան Ա. Ա., տես Բարսայան Ա. Թ., Ինճիկյան Մ. Հ.

Գրիգորյան Գ. Հ., տես Կարախանյան Ս. Ս., Մանվելյան Մ. Գ.

Գրիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա., Մովսիսյան Վ. Ա., Հարությունյան Գ. Ա. — Քլորաջրածնի և նիտրոզիլ ձծարական թթվի փոխադրամբ նիտրոլիզի քլորիդի սաացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը—408:

Գրիգորյան Է. Ա., տես Մարտիրոսյան Գ. Թ.
Գրիգորյան Լ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Գրիգորյան Ս. Կ., տես Չալթիկյան Հ. Հ.
Գրիգորյան Տ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
Դանիելյան Ա. Հ., տես Դարբինյան Մ. Վ.
Դանդոյան Մ. Տ., տես Ջախնյան Մ. Գ.
Դանդոյան Ֆ. Վ., տես Վարդանյան Ս. Հ.

Դարբինյան Մ. Վ., Ավագյան Ս. Ն., Ասյան Ա. Ս. — Եւարթեք ցերեուծի կոմպլեքսային միացությունների 1-դիմեթիլամինաբուսին-2-ի հետ—214:

— Դանիելյան Ա. Հ. — Մոլիբդենի, վոլֆրամի, վանադիումի և ռենիումի իոնափոխանակային բաժանումը: II. Վանադիումի և ռենիումի իոնափոխանակային բաժանումը—462:

— Ղափսնցյան Է. Ս. — Ոսկու, սկննի և թելուրի բաժանումը իոնափոխանակային ջրամատոգրաֆիայի մեթոդով—18. Ոսկու անջատումը անիոնիտներով—248:

— Զրյան Գ. Ս., Մելքունովա Լ. Ս. — Մադնեիումի օքսիդի և ադոտաթթվական աղերի ստացումը զոլոմիտից—341:

Դովլարյան Վ. Վ., Կոստանյան Գ. Ա. — Արիլ-օքսիդացումը թթուների պոլիվինիլային էսթերներ—325:

— Համբարձումյան Է. Ն. — Հերբիցիդների սինթեզ: XV. Դիալիլամինապիլիլ-N-արիկաբբամատների սինթեզն ու հերբիցիդային հատկությունները—304:

— Զարբյան Թ. Օ., Էլիագյան Գ. Ա. — Հերբիցիդների սինթեզ: XIՎ. O-Քլոր- և O-տրիբլորացետիլզիկոյամթուների ալիլային էսթերների ստացումը—39:

Դուրգարյան Ա., տես Հայկազյան Է.

Դուրգուրյան Ա. Հ., Աղունյան Ա. Հ. — Բենզոլի պերօքսիդի և անագի տետրաբլորիդի ազդեցությունը տակ ստրուիլ ու 1,3-դիբլորեոլետան-2-ի միջև տեղի ունեցող սեակցիայի ուսումնասիրությունը—290:

— Բեգիկյան Թ. Մ. — Հետերոզոլթայական համատեղ պոլիմերացում: II. Համատեղ պոլիմերացման կատալիզատորների կարգավորիչ ազդեցությունը համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա—139:

Եղոյան Ռ. Ս., Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ. — Na_2AlF_6 , K_2AlF_6 և Li_2AlF_6 պարունակող սիստեմների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունները: I. $Na_2AlF_6 - K_2AlF_6$ սիստեմի հալման դիագրամը—101:

Եսայան Հ. Տ., Հովհաննիսյան Է. Ե., Ասոյան Է. Լ. — Դիսուլֆօբլորիդների փոխարկումները: II. Մի քանի դիսուլֆօթթուների 4-մեթիլ-7-կուստաբիլային և 8-թինոլինային էսթերների սինթեզ—309:

Երզնկյան Ե. Հ., տես Կոստանյան Կ. Ա.
Զալինյան Մ. Գ., Դանդոյան Մ. Տ. — Զնադեցած Ե-ակտոնների սինթեզ: 3-Ֆուտիլ-6-մեթիլ-3,4-դիհիդրո-2-պիրոնի ստացումը—121: Մի քանի ալիլօքսիմեթիլ-γ-բլորիդուտիլացաթաթթուների ստացումը—278:

- Հարութունյան Վ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — Տեղակալված Դ-ացետիլբուտիրոլազի սինթեզի փոխազդեցությունը Իրանյարի առակ-տիվի հետ 1.—594:
- Հարութունյան Է. Ա., Թուռյան Ռ. Հ., Սարգիսյան Օ. Հ., Դանդյան Մ. Տ. — 3-Ալ-կիլ (բենզիլ)-8-մեթիլ-3,4-դիհիդրոպիրոն-ների ստացումը և առակցիաները—600:
- Էլիազյան Կ. Ա., տես Դավթյան Վ. Վ.
- Էյդուս Յա. Տ., տես Օրդյան Մ. Բ.
- Թաղևոսյան Դ. Տ., տես Բերգյան Ա. Գ., Շիրոյան Յ. Ռ., Ռաշիդյան Է. Գ.
- Թաղևոսյան Դ. Տ., Թերզյան Ա. Գ., Մելիքյան Մ. Հ. — Վինիլային տիպի քլորիդների ձեռքբերման հիդրոլիզի առակցի-մեթոդի մասին—282:
- Թալիադիլիի Բ. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Թանմազյան Կ. Յ., տես Բարսյան Ա. Բ.
- Թառայան Վ. Մ., տես Հովսեփյան Ե. Ն., Մուշկեղյան Լ. Գ.
- Թառայան Կ. Մ., Գաբրիելյան Ա. Հ. — Գեր-րևնար իոնի նոր առակցիան—426:
- Մուշկեղյան Լ. Գ. — Ռենդիտի ֆոսֆատ-երիկ որոշումը առանձնապես մեթոդով ձեռքբերման միջավայրում—467. Ռե-նդիտի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշու-մը—552:
- Թարխանյան Հ. Ս., տես Կարապետյան Ն. Գ.
- Թերզյան Ա. Գ., տես Թաղևոսյան Դ. Տ., Շի-րոյան Յ. Ռ.
- Թերզյան Ա. Գ., Ազնաուրյան Ն. Վ., Թաղե-վոսյան Դ. Տ. — Ինզոլի ածանցյալները: XV. a-Մեթիլ- և a, ̢-դիմեթիլ-5-կարբոք-սիտրիպտամինների սինթեզ—88:
- Թորյան Ռ. Հ., տես Ջալիլյան Մ. Գ.
- Թոստևյան Հ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
- Թաքմազյան Ռ. Վ., տես Վարդանյան Ս. Հ.
- Ժամկոբյան Վ. Ն., տես Վարդանյան Ս. Հ.
- Ժամկոբյան Գ. Հ., տես Գոգոյան Գ. Մ.
- Ինճիկյան Մ. Հ., տես Բարսյան Ա. Բ.
- Իճճիկյան Մ. Հ., Ալվազովա Ռ. Հ., Բաբայան Ա. Բ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնա-զավառում: XXXII. Մեկից ավելի ալի-լային տիպի խմբեր պարունակող ամո-նիումային աղերի ճեղքումը—500:
- Ալվազովա Ռ. Հ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Բաբայան Ա. Բ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացու-թյունների բնազավառում: XXXIII. Ամո-նիումային կոմպլեքսի ալիլ-2-իլային խմբի էղզմերացումը 1,2-ալիլնայինի—500:
- Գրիգորյան Ա. Ա., Հովակիմյան Մ. Ժ., Բաբայան Ա. Բ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացու-

- թյունների բնազավառում: XXXI. Ընդ-հանուր առիկալում բլոր պարունակող 1,4-դիմոնիումային աղերի ճեղքումը—493:
- Միրոսյան Ռ. Բ., Բաբայան Ա. Բ. — Հե-տազոտություններ ամինների և ամո-նիումային միացությունների բնազավ-առում: XXXIV. Վերախմբավորման ճեղք-ման առակցիայի կիրառումը շահագեղած կաբոնաթթուների էսթերների սինթե-զում—572:
- Իսաբեկյան Ա., տես Հայկազյան Է.
- Իրազյան Մ. Ա., տես Հարոյան Հ. Ա.
- Լյուբիմովա Ա. Ն., տես Կարապետյան Ն. Գ.
- Լսանամիրյան Ա. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Խանամիրյան Խ. Մ. — Հոմոգեն սպիրտա-լրա-յին լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման պոլյարոգրա-ֆիական հետազոտությունը—61:
- Խաչատրյան Լ. Խ., տես Հարոյան Հ. Ա.
- Խեչումյան Լ. Խ., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Խորենյան Գ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.
- Կալա Տ. Ա., տես Օրդյան Մ. Բ.
- Կաբայան Յու. Կ., տես Չուխաջյան Գ. Ա.
- Կարախանյան Ս. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ.
- Կարախանյան Ս. Ա., Գրիգորյան Գ. Հ. — Կե-բակի աղի կոմպլեքսային մշակում: VI. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքա-յումը ամոնիումի սուլֆատ-բիսուլ-ֆատային խառնուրդով և պրոցեսի ջի-միզմը—522:
- Գրիգորյան Գ. Հ., Մահոտյան Ի. Մ. — Կեբակի աղի կոմպլեքսային մշա-կում: VII. Ապատիտային կոնցեն-տրատի քայքայումը ամոնիումի սուլ-ֆատ-բիսուլֆատային խառնուրդով և պրոցեսի ջիմիզմը—517:
- Գրիգորյան Գ. Հ., Միրոսյան Ռ. Լ. — Կե-բակի աղի կոմպլեքսային մշակում: V. Ամոնիումի բիսուլֆատի և ապատիտային կոնցենտրատի փոխազդմամբ ազոտ-ֆոս-ֆորական բարդ պարաբտանյութերի ստա-ցումը—615:
- Կարապետյան Ն. Գ., Թարխանյան Ա. Ս., Լյուբիմովա Ա. Ն. — Վինիլացետիլների հիդ-րատացումը մեթիլլիինիլկետոնի պլանձի ենթօքսիդի ձեռքբերման լուծույթով: II. Վինիլացետիլների փոխազդեցությունը պլանձի ենթօքսիդի ձեռքբերման լու-ծույթների հետ—360: Վինիլացետիլների հիդրատացումը մեթիլլիինիլկետոնի մի-արժեք պլանձի ձեռքբերման լուծույթ-ներիով: III. Տարբեր ֆակտորների ազդե-ցությունը մեթիլլիինիլկետոնի առաջաց-ման տրագուլթյան վրա—472:

միկրոբոլոմը: I. Հայտնի պարունակող ծծմբօրօրգանական միացություններում ծծմբի բանականական որոշման միկրոնդոնակի վարիանտ—219:

Միսրոսյան Լ. Գ., տես Վարդանյան Ս. Հ. Մեսրոպյան Կ. Գ., տես Ալշուշյան Ա. Հ. Միևսայան Ռ. Բ., տես Բաբայան Ա. Թ., Ին-հիկյան Մ. Հ.

Միրունյան Ռ. Լ., տես Կարախանյան Ս. Ս.

Մկրյան Դ. Մ., Մնջոյան Ե. Լ. — Զնագեցած աղիկալներ պարունակող էսթերների սեակցիաների III. 1, 4-Դիալիզոբիբուտին 2-ների ճեղքումը—441

— Փափագյան Ն. Հ., Ղազարյան Ռ. Հ., Արսենյան Հ. Բ. — Հետազոտություններ դին-ների հալոդեմոնոցյալների բնագավա-տում: I. Բուտադինի մի քանի ըլրոր-մանցյալների մասին—80:

— Փափագյան Ն. Հ., Ոսկանյան Է. Ս., Հա-րուրյունյան Ն. Ս. — Հետազոտություններ դիացետիլինային շարքի միացություն-ների բնագավառում: Դիացետիլինի ստացման մեթոդների մասին—477:

Մնջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Կորեյան Ա. Ա., Ալեքսանյան Ռ. Ա., Ստեփանյան Ն. Ա. — Հետազոտություններ պ-ալիզո-բիբենդոյական թթուների ածանցյալների բնագավառում: XXIII. 3-Մեթոքսի-4-ալ-իզոբիրենդոյակաթ թթուների ածինաէս-թերների սինթեզ—193:

— Աֆրիկյան Վ. Գ., Ղազարյան Լ. Զ., Գե-վարյան Ս. Խ., Հակոբյան Ն. Ե., Խեչում-յան Լ. Խ. — Հետազոտություններ բնագ-զիզոքանի ածանցյալների բնագավառում: I. 1,4-Բենզոդիզոքան-2-կարբոնաթթվի մի քանի ածինաէսթերներ—297:

— Մարգարյան Է. Ա., Հակոբյան Ն. Ե., Սո-լումիև Լ. Գ. — Հետազոտություններ ֆու-րանի ածանցյալների բնագավառում: XXXII. Մի քանի սեղակալված ֆուր-ֆուրիլամիդներ—397:

— Մեղհիկյան Գ. Ա., Բաբիյան Ն. Ա., Գամ-բարյան Հ. Հ., Շաքարյան Ժ. Ա. — Հետա-զոտություններ երկհիմն կարբոնական թթուների բնագավառում: XXVII. Ալիլի-թիոսթաթթուների մի քանի դիալիլ-ամինաէթիլէսթերները և նրանց կուր-բեանման ազդեցությունը—186:

— Ցիկլոպր. Մ. Գ., Հակոբյան Ն. Ե. — Հետա-զոտություններ ածինների և նրանց ածանցյալների բնագավառում: XVI. Զ-Քլորպրոպիլոնաթթվի մի քանի պ-ալ-իզոբիրենդիլամիդները որպես հակացըն-ցումային նյութեր—384:

Մնջոյան Ե. Լ., տես Մկրյան Գ. Մ.

Մուրար Լ., տես Հայկազյան Է. Ա. Մոսյան Ն. Մ., տես Մացոյան Ս. Գ. Մուխոյան Հ. Վ., Սարգսյան Մ. Ս., Սուսեր-յան Է. Ա. — Ցածր շերմաստիճաններում աղետիլենի արտաբուծը հեղուկ ած-նիակով և նրա դեսոբուլումը զազային առնիթեզով—209:

Մուխոյան Վ. Ա., տես Գրիգորյան Գ. Հ. Մուշեղյան Ա. Վ., տես Աղբալյան Ս. Գ. Մուշեղյան Լ. Գ., տես Քառայան Վ. Մ. Մուշեղյան Լ. Գ., Քառայան Վ. Մ. — Ռե-նիում-բողանական կամպլեքսային միա-ցության բազադրության հարցի շուրջը—118:

Նալբանդյան Ա. Բ., տես Հովհաննիսյան Կ. Տ. Ներսիսյան Լ. Ա., տես Աղբալյան Ս. Գ. Նիկողոսյան Լ. Լ., տես Ավետյան Մ. Հ. Նշանյան Ա. Հ., տես Աղբալյան Ս. Գ. Նորայան Ա. Ս., տես Վարդանյան Ս. Հ. Շաղբարյան Ե. Լ., տես Վարդանյան Ս. Հ. Շապուշիկովա Գ. Ն., տես Հովսեփյան Ե. Ն. Շաքարյան Ժ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ. Շիրոյան Յ. Ռ., Քերյան Ա. Գ., Քաղկասյան Գ. Տ. — Ինզոլի ածանցյալները. XVI. 4-Մե-թիլհաբմիլի մի քանի հատուկությունների մասին—806:

Ոսկանյան Է. Ս., տես Մկրյան Գ. Մ. Ոսկանյան Մ. Գ., տես Քոչարյան Ն. Մ. Ոսկանյան Ս. Մ., տես Կարապետյան Ն. Գ. Զալիկյան Հ. Հ., Գրիգորյան Ս. Կ., Բեյլեյան Ե. Մ. — Ամինների հետ հիդրոպերօքսիդ-ների սեակցիաների կինետիկան IV. Տրիէթիլամինի ու դիէթիլամինաէթանոլի հետ կուլուի հիդրոպերօքսիդի սեակցիա-ների կինետիկան—133:

Զաքրյան Ք. Օ., տես Դովլամյան Վ. Վ. Զրյան Գ. Ս., տես Դարբինյան Մ. Վ. Զուլայան Ա. Ա., տես Մացոյան Ս. Գ. Զուխայան Գ. Ա., տես Կարապետյան Ն. Գ. Զուխայան Գ. Ա., Կաբայան Ցու. Կ. — Գուլի (α-բուրակրիլոնիտրիլի) թերմիկ մշակ-ման պրոպուր—429:

Պետրոսյան Վ. Ա., տես Զուխայան Գ. Ա. Պիկալովա Վ. Ն., տես Քաչարյան Ն. Մ. Պոզոսյան Գ. Մ., տես Մացոյան Ս. Գ. Պոզոսյան Գ. Մ., Ժամկոյան Գ. Հ., Մացոյան Ս. Գ. — 4-Վինիլբենզոլային թթվի էս-թերներ—418. 4-Վինիլբենզոլային թթվի մի քանի ածիններ—421:

Ռաշիդյան Լ. Գ., Քաղեոսյան Գ. Տ. — Քիս-լոդիտիկա սկիզբ ստերոիդ միացու-թյունները. I. ցիս-4-Քլոր-Δ⁴-ցիկլոսե-սեն-1,2-դիկարբոնաթթվի մի քանի փո-խարկումներ—279:

Սանահյան Ալբ. Ա., տես Մացոյան Ս. Գ.

Սաճակյան Հ. Ա., *տես Մացոյան Ս. Գ.*
 Սալայան Հ. Գ., Գոշարյան Կ. Ս. — *Գոլիվի-
 նիէֆորմալէթիակի ստացումը պոլիվինիլ-
 ացետատի ջրային դիսպերսիայից: III,
 Գոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական
 ացետալացումը մըջնալոգիկոզով և բա-
 ցախալոգիկոզով նորը բացատրութեան
 միջոցաւրում—104:*

Սայամյան Է. Ա., *տես Բարսեան Հ. Գ.*
 Սարգսյան Օ. Հ., *տես Ջալիկյան Մ. Գ.*
 Սարգսյան Մ. Հ., Ափիյան Ս. Ս. — *Մանր մե-
 տազներէ իոններէ կլանումը զոլոմի-
 տով—580:*

Սարգսյան Մ. Ա., *տես Մովսիսյան Հ. Վ.*
 Սարգսյան Ս. Ա., *տես Հարսոյան Հ. Ա.*
 Սալմիհան Լ. Գ., *տես Մնշոյան Ա. Լ.*
 Սանփանյան Ն. Հ., *տես Մնշոյան Ա. Լ.*
 Վասիլյան Մ. Վ., *տես Ազատյան Վ. Գ.*

Վարդանյան Ս. Հ., Բաղանյան Շ. Հ., Այվազ-
 յան Մ. Գ. — *Վինիլացետալինի քիմիան:
 LX. Վինիլացետալինային կետո- և դե-
 կարբոնաթթուներէ էսթերներէ սինթեզը
 և նրանց փոխարկումները—380:*

— Գրիգորյան Լ. Գ., Ժամագործյան Վ. Ն. —
*Մի բանի Յ-ցիտանտեարահիդրոֆուրան-Յ-
 ուններէ սինթեզը և փոխարկումները—
 200:*

— Գևորգյան Շ. Հ., Դանդյան Յ. Վ. — *ա-Քլոր-
 էթերներէ միացումը վինիլացետա-
 տին—415:*

— Դանդյան Յ. Հ. — *Վինիլացետալինի քի-
 միան: LVIII. ա-Քլորէթերներէ միացումը
 ալիլվինիլացետալինին և վինիլպրենիլա-
 ցետալինին և ստացված ջրոլիգոմերի մի
 բանի փոխարկումները—280:*

— Թոսուկյան Հ. Հ., Կոստոյկա Լ. Ս. — *Վե-
 նիլացետալինի քիմիան. LIX. Քլորմեթիլ-
 էթերի միացումը Δ'-ցիկլոհեքսենիլա-
 ցետալինին և ստացված ջրոլիգոմերի մի
 բանի փոխարկումները—274:*

— Թոսուկյան Հ. Հ., Մեսրոպյան Լ. Գ., Կու-
 առյան Ռ. Ա. — *ա, β-Դիբրոբետալահիդրո-
 ֆուրանի միացումը իդրոուտիլինին, ջրո-
 բոպրենին, վինիլացետալինին և վինիլ-
 էդոպրոպենիլացետալինին—227:*

— Թոսուկյան Հ. Հ., Մեսրոպյան Լ. Գ., Մել-
 քոնյան Ս. Ա. — *Վինիլացետալինի քիմիան:
 LVI. Քլորմեթիլէթերներէ միացումը մե-
 թիլէթիլվինիլէթերիլքլորմեթանին և 1-վե-*

*նիլէթինիլ-1-ջրոլիգոմերանին և ստաց-
 ված ջրոլիգոմերի մի բանի փոխարկում-
 ները—32:*

— Նորայան Ա. Ս., Ժամագործյան Վ. Ն. —
*Մծմբաջրածնի փոխազդեցութեանը β-մե-
 թոքսիկետոնների հետ ծծմբական թթվի
 ներկայութեամբ—124:*

— Շահրաբյան Շ. Լ. — *Վինիլացետալինի քի-
 միան: LXIII. Մի բանի նոր բերելիկ
 4-պիպերիդոնների սինթեզ—511:*

— Վարդապետյան Ս. Կ., Բաղանյան Շ. Հ. —
*Ֆենոլների և նրանց էթերների ալիլու-
 մը վինիլացետալինային էթերներով և
 ջրոլիգոմերով—222:*

— Փիրեկյան Ա. Կ., Թօքմաջյան Ռ. Վ. — *Եր-
 բրդային դիացետալինային գլիկոլներէ
 դեհիդրատացումը—128. Վինիլացետալինի
 քիմիան: LVII. Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ
 ացետալինային գլիկոլների դեհիդրատա-
 ցումը էսպտախա ԿՅ-1-ի ներկայու-
 թեամբ—175:*

Վարդապետյան Ս. Կ., *տես Վարդանյան Ս. Հ.*
 Տոլապեյան Լ. Ա., *տես Գոշարյան Ն. Մ.*
 Տոնականյան Ա. Ն., *տես Մեղրոյան Հ. Ա.*
 Տոնոյան Հ. Ա., *տես Կարապետյան Ն. Գ.*

Յիցկեր Մ. Գ., *տես Մնշոյան Ա. Լ.*
 Փափազյան Ն. Հ., *տես Միկրոյն Գ. Մ.*
 Փիրեկյան Ա. Կ., *տես Վարդանյան Ս. Հ.*

Գոշարյան Կ. Ս., *տես Սալայան Հ. Գ.*
 Գոշարյան Ն. Մ., Բարսամյան Ս. Թ., Մացո-
 յան Ս. Գ., Պիկալովա Վ. Ն., Տոլապեյան
 Լ. Ս., Ռոկանյան Մ. Գ. — *Դիվինիլացե-
 տալինների ցիկլիկ պոլիմերացման ուսում-
 նասիրութեանը զիպոլային մոմենտների
 մեթոդով—441:*

Օրդյան Մ. Բ., Էյղուս Յու. Տ., Կապլ Տ. Ա. —
*Կարբալիզոքսիման առաջնորդներ: I. Պեն-
 տեն-1-ի հիդրոկարբոմեթոքսիլումը մըջնա-
 թթվի օգնութեամբ—487:*

— Էյղուս Յու. Տ., Կապլ Տ. Ա. — *Կարբալիզոք-
 սիլման առաջնորդներ: III. Հագեցած ածխա-
 ջրածինների կարբոմեթոքսիլումը մըջնա-
 թթվի և մեթանոլի օգնութեամբ—585:*

— Կապլ Տու. Ա., Էյղուս Յու. Տ. — *Կարբալիզոք-
 սիլման առաջնորդներ: II. Մի բանի օլե-
 ֆիններէ և ցիկլոպլիֆինների հիդրոկարբ-
 մեթոքսիլումը մըջնաթթվի օգնութեամբ—
 578:*

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А., Аташян С. М.* — Новый поглотитель галогенов (Cl, Br и J) при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов—216; Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы и углерода, водорода, серы и галогенов в органических соединениях—532.
- Авакян С. Н.*, см. Дарбинян М. В.
- Авакян С. Н., Карапетян Р. А.* — Комплексные соединения хрома и марганца с 1-диметиламинобутаном—2—15; Координационные соединения 2-хлорбутандиена-1,3 с хлоридами двухвалентного марганца и никеля—158.
- Аветян М. Г., Никогосян Л. Л., Мацоян С. Г.* — Присоединение дихлоркарбена к замещенным дивинилацетиленовым углеводородам—427.
- Азбалин С. Г., Нерсисян Л. А., Мушегян А. В.* — Об ИК-спектрах 3,4-дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1—204.
- *Нерсисян Л. А., Ншанян А. О.* — Применение солей нитрилия в синтезе гетероциклических аминокислот. III. Синтез производных 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот—83.
- Агумян А. О.*, см. Дургарян А. А.
- Азарян А. С.*, см. Ароян А. А.
- Азатян В. Д., Василян М. В., Айрапетян Л. Н.* — Синтез сульфозфиров диметилвинилэтилкарбинола—535.
- Азнаурян Н. В.*, см. Терзян А. Г.
- Айвазова Р. А.*, см. Инджикян М. Г.
- Айвазян М. Г.*, см. Варганян С. А.
- Айказян Э., Исабекян С., Дургарян А.* — Полярографическое поведение полигаллоидорганических соединений. Восстановление метилпентахлорэтилкетона—114.
- Айказян Э. А., Молнар Л.* — Поведение растворенного в электролитах кисло-
- рода в осциллографической полярографии—146.
- Айрапетян Л. Н.*, см. Азатян В. Д.
- Акопян Н. Е.*, см. Мнджоян А. Л.
- Александрян Р. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Алчуджан А. А., Гюльзаян А. А., Месропян К. Г., Ашикян М. А.* — Химическая переработка хвостов сваранцской железно-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. II. Изучение растворимости хвостов в серной и азотной кислотах—96; III. Переработка солянокислых растворов хвостов аммоний-магний-карбонатным способом—313.
- *Мантикян М. А., Ахвердян М. М.* — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. VI. Исследование смешанных Pd—Ni катализаторов на силикагеле—244.
- Амбарцумян Э. Н.*, см. Довлатян В. В.
- Ананян Э. С.*, см. Бабян А. Т.
- Апелян С. С.*, см. Саркисян М. А.
- Апелян С. С.*, см. Дарбинян М. В.
- Аракелян Э. А.*, см. Мовсисян Г. В.
- Ароян А. А., Азарян А. С., Ирадян М. А.* — Исследования в области производных хинолина. IV. Некоторые реакции 1,2,3,4-тетрагидрохинолина—76.
- *Саркисян С. А., Хачатрян Н. Х.* — Синтез некоторых замещенных бензил-бис- (3-хлорэтил)-аминов—389.
- Арсенян Г. Б.*, см. Мкрян Г. М.
- Арутюнян Г. Я.*, см. Григорян Г. О.
- Арутюнян В. С.*, см. Залинян М. Г.
- Арутюнян Н. С.*, см. Мкрян Г. М.
- Арутюнян Э. А.*, см. Залинян М. Г.
- Асоян Э. Л.*, см. Есаян Г. Т.
- Аташян С. М.*, см. Абрамян А. А.
- Африкян В. Г.*, см. Мнджоян А. Л.
- Ахвердян М. М.*, см. Алчуджан А. А.
- Ашикян М. А.*, см. Алчуджан А. А.
- Бабаян А. Т.*, см. Инджикян М. Г., Мартиросян Г. Т.

- Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б.*—Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXIX. Щелочное расщепление солей пиперазиния, содержащих группу аллильного типа—347.
- Инджикян М. Г., Гегелян Ж. Г.*—Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих третичнобутильный заместитель в δ -положении β - γ -непредельной группы—25; XXX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих метоксильный заместитель—351.
- Инджикян М. Г., Григорян А. А., Минаян Р. Б., Овакимян М. Ж.*—Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей с бутин-2-иленовым центральным радикалом и боковыми радикалами аллильного типа—166.
- Тажмазян К. Ц., Ананян Э. С.*—Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентинов-2—252; XXVIII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2—262.
- Бабаян Г. Г.*, см. Едоян Р. С.
- Бабаян Г. Г., Оганесян Э. Б., Гюнашян А. П., Саямян Э. А.*—Диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2NiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O при 0° и 25° —545.
- Бабаян С. А.*—Взаимодействие ортосиликата кобальта с ортосиликатом иттербия—529; Взаимодействие ортосиликата никеля с ортосиликатом иттербия—621.
- Бабаян Н. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Багдасарян Г. Б.*, см. Бабаян А. Т.
- Багдасарян Р. В.*, см. Мелконян Л. Г.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартамян С. А.
- Барсамян С. Т.*, см. Кочарян Н. М.
- Батикян С. А.*—А. Т. Иоаннисян (к 90-летию со дня рождения)—623.
- Безинян Р. М.*, см. Дургарян А. А.
- Бейлерян Н. М.*, см. Чалтыкян О. А.
- Вардапетян С. К.*, см. Вартамян С. А.
- Вартамян С. А., Баданян Ш. О., Айвазян М. Г.*—Химия винилацетилена. LX. Синтез и превращения эфиров винил-
- ацетиленовых кето- и дикарбоновых кислот—366.
- Вардапетян С. К., Баданян Ш. О.*—Алкилирование фенолов и их эфиров винилацетиленовыми эфирами и хлоридами—222.
- Григорян Л. Г., Жамагорцян В. Н.*—Синтез и превращения некоторых 3-циантетрагидрофуран-3-олов—200.
- Геворкян Ш. А., Дангян Ф. В.*—Присоединение α -хлорэфиров к винилацетату—415.
- Дангян Ф. В.*—Химия винилацетилена. LVIII. Присоединение α -хлорэфиров к аллилвинилацетилену и винилпрепилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов—269.
- Нораян А. С., Жамагорцян В. Н.*—Взаимодействие сероводорода с β -метоксикетонами в присутствии серной кислоты—124.
- Пиренян С. К., Токмаджян Р. В.*—Дегидратация третичных диацетиленовых гликолей—126.
- Тосунян А. О., Косточка Л. М.*—Химия винилацетилена. LIX. Присоединение хлорметилового эфира к Δ' -циклогексенилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов—274.
- Тосунян А. О., Месропян Л. Г., Куроян Р. А.*—Присоединение α, β -дихлортетрагидрофурана к изобутилену, хлоропрену, винилацетилену и винилпропилацетилену—227.
- Тосунян А. О., Месропян Л. Г., Мелконян С. А.*—Химия винилацетилена. LVI. Присоединение хлорметиловых эфиров к метилвинилэтинилхлорметану и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану и некоторые превращения полученных хлоридов—32.
- Шагбатаян Ш. Л.*—Химия винилацетилена. LXIII. Синтез некоторых новых бициклических 4-пиперидинов—511.
- Василян М. В.*, см. Азатян В. Д.
- Восканян М. Г.*, см. Кочарян Н. М.
- Восканян С. М.*, см. Карапетян Н. Г.
- Восканян Э. С.*, см. Мкрян Г. М.
- Газарян С. А.*, см. Григорян Г. О.
- Гайбакян А. Г.*, см. Тараян В. М.
- Гамбуриян А. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Геворкян С. Х.*, см. Мнджоян А. Л.
- Геворкян Ш. А.*, см. Вартамян С. А.
- Гегелян Ж. Г.*, см. Бабаян А. Т.

- Григорян А. А.*, см. *Бабаян А. Т.*, *Инджикян М. Г.*
- Григорян Г. О.*, см. *Караханян С. С.*, *Манвелян М. Г.*
- Григорян Г. О.*, *Газарян С. А.*, *Мовсисян В. А.*, *Арутюнян Г. А.* — Исследование процесса получения хлористого нитрозила взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой—408.
- Григорян Л. Г.*, см. *Вартанян С. А.*
- Григорян С. К.*, см. *Чалтыкян О. А.*
- Григорян Э. А.*, см. *Мартirosян Г. Т.*
- Гюльзадян А. А.* см. *Алчуджан А. А.*
- Гюнашян А. П.*, см. *Бабаян Г. Г.*
- Дангян М. Т.*, см. *Залинян М. Г.*
- Дангян Ф. В.*, см. *Вартанян С. А.*
- Даниелян А. А.*, см. *Дарбинян М. В.*
- Дарбинян М. В.*, *Авакян С. Н.*, *Алян С. С.* — Комплексные соединения трехвалентного церия с 1-диметиламинобутином—1—214.
- *Даниелян А. А.* — Ионнообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения. II. Ионнообменное разделение ванадия и рения—462.
- *Капанцян Э. Е.* — Разделение золота, селена и теллура новообменным хроматографическим методом—18; Извлечение золота анионитами—248.
- *Чтян Г. С.*, *Мелкумова Л. С.* — Получение окиси магния и азотнокислых солей из доломита—341.
- Довлатян В. З.* *Амбарцумян Э. Н.* — Синтез гербицидов. XV. Синтез и гербицидные свойства диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов—304.
- *Костанян Д. А.* — Поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот—325.
- *Чакрян Т. О.*, *Элиазян К. А.* — Синтез гербицидов. XIV. Азидовые эфиры 0-хлор- и 0-трихлорацетилгликолевых кислот—39.
- Дургарян А. А.*, см. *Айказян Э.*
- Дургарян А. А.*, *Агумян А. О.* — Исследование реакции стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила и четыреххлористого олова—290.
- *Бегиян Р. М.* — Гетероцепная сополимеризация. II. Регулирующее влияние катализаторов сополимеризации на состав сополимера—139.
- Едоян Р. С.*, *Минвелян М. Г.*, *Бабаян Г. Г.* — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_2AlF_6 и LiAlF_6 . I. Диаграмма плавления системы Na_3AlF_6 — K_2AlF_6 —10.
- Ерзнкян Е. А.*, см. *Костанян К. А.*
- Есян Г. Т.*, *Оганесян Э. Е.*, *Асоян Э. Л.* — Превращения дисульфохлоридов. II. Синтез 4-метил-7-кумарильных и 8-хинолиновых эфиров некоторых дисульфокислот—309.
- Жамагорцян В. Н.*, см. *Вартанян С. А.*
- Жамкочян Г. А.*, см. *Погосян Г. М.*
- Заличян М. Г.*, *Арутюнян В. С.*, *Дангян М. Т.* — О взаимодействии замещенных ацетилбутиролактонов с реактивом Гриньяра. I.—594.
- *Арутюнян Э. А.*, *Торчян Р. О.*, *Саркисян О. А.*, *Дангян М. Т.* — Синтез непредельных лактонов. II. Получение и реакции 3-алкил (бензил)-6-метил-3,4-дигидро-пиронов—600.
- *Дангян М. Т.* — Синтез непредельных γ -лактонов. Получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- α -пирона—121; Получение некоторых алкоксиметил- γ -хлоркротилуксусных кислот—278.
- Инджикян М. Г.*, см. *Бабян А. Т.*
- Инджикян М. Г.*, *Айвазова Р. А.*, *Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXII. Воднощелочное расщепление аммониевых солей, содержащих более одной аллильного типа группы—500.
- *Айвазова Р. А.*, *Овакимян М. Ж.*, *Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXII. Изомеризация алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую—560.
- *Григорян А. А.*, *Овакимян М. Ж.*, *Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений, XXXI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей, содержащих хлор в общем радикале—493.
- *Минасян Р. Б.*, *Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXIV. Применение реакции перегруппировки-расщепления в синтезе эфиров ненасыщенных карбоновых кислот—572.
- Ирадян М. А.*, см. *Ароян А. А.*
- Исабекян С.*, см. *Айказян Э.*
- Каал Т. А.*, см. *Ордян М. Б.*
- Кабалян Ю. К.*, см. *Чухаджян Г. А.*
- Казарян Л. Э.*, см. *Мнджоян А. Л.*
- Казарян Р. А.*, см. *Мкрян Г. М.*

- Капанцян Э. Е.*, см. Дарбинян М. В.
- Карапетян Н. Г., Восканян С. М., Тоноян О. А., Чухаджян Г. А.* — Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам —371.
- *Тарханян А. С., Любимова А. Н.* — Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон серноокислыми растворами закиси меди. II. Взаимодействие винилацетилена с серноокислым раствором закиси меди—360; Исследование процесса гидратации винилацетилена в метилвинилкетон серноокислыми растворами закиси меди. III. Влияние различных факторов на скорость образования метилвинилкетона—472.
- Карапетян Р. А.*, см. Авакян С. Н.
- Караханян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Караханян С. С., Григорян Г. О.* — Комплексная переработка поваренной соли. IV. Разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония и химизм процесса—521.
- *Григорян Г. О., Махтесян И. М.* — Комплексная переработка поваренной соли. III. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония—516.
- *Григорян Г. О., Мирумян Р. Л.* — Комплексная переработка поваренной соли. V. Получение азот-фосфорного сложного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония—615.
- Костанян Д. А.*, см. Довлятян В. В.
- Костанян К. А., Ерзнкян Е. А.* — Электропроводность фтористых стекол в расплавленном состоянии—3.
- Косточка Л. М.*, см. Вартамян С. А.
- Кочарян К. С.*, см. Саядян А. Г.
- Кочарян Н. М., Барсамян С. Т., Мацоян С. Г., Пикалова В. Н., Топалчян Л. С., Восканян М. Г.* — Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей методом дипольных моментов—441.
- Куроян Р. А.*, см. Вартамян С. А.
- Любимова А. Н.*, см. Карапетян Н. Г.
- Манвелян М. Г.*, см. Едоян Р. С.
- Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Караханян С. С.* — Комплексная переработка поваренной соли. II. Разложение хлористого аммония серной кислотой с получением бисульфата аммония и хлористого водорода—92.
- *Талишвили Б. А.* — О составе твердых фаз, получаемых в процессе обескремнивания алюминатных растворов—446.
- *Талишвили Б. А., Ханамирян А. А.* — О составе твердых фаз, образующихся в процессе обескремнивания калневых алюминатных растворов в присутствии извести—454.
- Мантикян М. А.*, см. Алчуджан А. А.
- Маргарян А. А.*, см. Медведев Н. М.
- Маркарян Э. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Маркарян Э. А.* — Синтез тетрациклических систем индольных алкалоидов—403.
- Мартиросян Г. Т., Григорян Э. А., Бабаян А. Т.* — Присоединение аминов к сопряженным диенам—161.
- Махтесян И. М.*, см. Караханян С. С.
- Мацоян С. Г.*, см. Аветян М. Г., Кочарян Н. М., Погосян Г. М.
- Мацоян С. Г., Морлян Н. М., Саакян А. А.* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVI. Изучение радикальной полимеризации некоторых винилацетиленовых соединений—68.
- *Погосян Г. М., Чолакян А. А.* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVII. Синтез и изучение способности к циклической полимеризации некоторых 1, 6-диеновых соединений—178.
- *Саакян Альб. А.* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXV. Изучение полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов—60.
- Мегроян Р. А., Тонакян С. Н.* — Микроопределение серы в органических соединениях. Вариант количественного метода микроопределения серы в галогенсодержащих сероорганических соединениях—219.
- Медведев Н. М., Маргарян А. А.* — Светопропускание фторобериллатных стекол с добавками фтористого неодима в ультрафиолетовой области спектра—437.
- Медникян Г. А.*, см. Мнджоян А. Л.
- Меликян М. О.*, см. Татевосян Г. Т.
- Мелконян С. А.*, см. Вартамян С. А.
- Мелкумова Л. С.*, см. Дарбинян М. В.
- Месропян К. Г.*, см. Алчуджан А. А.
- Месропян Л. Г.*, см. Вартамян С. А.
- Месропян Р. Б.*, см. Бабаян А. Т., Инджикян М. Г.

- Мирумян Р. Л.*, см. Караханян С. С.
- Мкрян Г. М.*, *Мнджоян Ш. Л.* — Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. III. Расщепление 1,4-диалкоксібугтинов-2—44.
- *Папазян Н. А.*, *Восканян Э. С.*, *Арутюнян Н. С.* — Исследования в области соединений диацетиленового ряда. IV. О методах получения диацетилена—472.
- *Папазян Н. А.*, *Казарян Р. А.*, *Арсенин Г. Б.* — Исследования в области галондопроизводных диенов. I. О некоторых хлорпроизводных бутадиена—50.
- Мнджоян А. Л.*, *Африкян В. Г.*, *Казарян Л. Э.*, *Геворкян С. Х.*, *Акопян Н. Е.*, *Хечумян Л. Х.* — Исследования в области синтеза производных безодноксана. I. Некоторые аминозфиры 1,4-бензолдиоксан-2-карбоновой кислоты—297.
- *Африкян В. Г.*, *Хоренян Г. А.*, *Алексанян Р. А.*, *Степнян Н. О.* — Исследования в области производных *p*-алкоксисбензойных кислот. XXIII. Синтез аминозфиров 3-метокси-4-алкоксисбензойных кислот—193.
- *Маркарян Э. А.*, *Акопян Н. Е.*, *Соломина Л. П.* — Исследования в области производных фурана. XXXII. Некоторые замещенные фурфурлаиды—397.
- *Медникян Г. А.*, *Бабиян Н. А.*, *Гамбурия А. А.*, *Шакарян Ж. А.* — Исследования в области двусосновых карбоновых кислот. XXVII. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилтиоантарных кислот и их курзресподобная активность—186
- *Цинкер М. Г.*, *Акопян Н. Е.* — Исследования в области аминов и их производных. XVI. Некоторые *p*-алкоксисбензиламидамы β -хлорпропионової кислоты как возможные противосудорожные вещества—384.
- Мнджоян Ш. Л.*, см. Мкрян Г. М.
- Мовсисян В. А.*, см. Григорян Г. О.
- Мовсисян Г. В.*, *Саркисян М. С.*, *Аракелян Э. А.* — Абсорбция ацетилена жидким аммиаком и десорбция его газообразным аммиаком при низких температурах—209.
- Молнар Л.*, см. Айказян Э. А.
- Морян Н. М.*, см. Мацоян С. Г.
- Мушегян А. В.*, см. Агбалян С. Г.
- Мушегян Л. Г.*, см. Тараян В. М.
- Мушегян Л. Г.*, *Тараян В. М.* — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения—118.
- Налбандян А. Б.*, см. Оганесян К. Т.
- Нерсисян Л. А.*, см. Агбалян С. Г.
- Никогосян Л. Л.*, см. Аветян М. Г.
- Нораян А. С.*, см. Вартачан С. А.
- Ншанян А. О.*, см. Агбалян С. Г.
- Овакимян М. Ж.*, см. Бабаян А. Т.; Инджикян М. Г.
- Овсепян Е. Н.*, *Тараян В. М.*, *Шапошников Г. Н.* — Тиомочевинный комплекс селена—225.
- Оганесян К. Т.*, *Налбандян А. Б.* — Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами—237.
- Оганесян Э. Б.*, см. Бабаян Г. Г.
- Оганесян Э. Е.*, см. Есаян Г. Т.
- Ордян М. Б.*, *Каал Т. А.*, *Эйдус Я. Т.* — Реакции карбакоксилрования. II. Гидрокарбметоксилирование некоторых олефинов и циклоолефинов при помощи муравьиной кислоты—578.
- *Эйдус Я. Т.*, *Каал Т. А.* — Реакции карбалкоксилрования. I. Гидрокарбметоксилирование пентена-1 при помощи муравьиной кислоты—487; III. Карбметоксилирование насыщенных углеводов при помощи муравьиной кислоты и метанола—585.
- Папазян Н. А.*, см. Мкрян Г. М.
- Петросян В. А.*, см. Чухаджян Г. А.
- Пикалова В. Н.*, см. Кочарян Н. М.
- Пиренян С. К.*, см. Вартачан С. А.
- Погосян Г. М.*, см. Мацоян С. Г.
- Погосян Г. М.*, *Жамкочян Г. А.*, *Мацоян С. Г.* — Эфиры 4-винилбензойной кислоты—418; Некоторые амиды 4-винилбензойной кислоты—421.
- Рашидиян Л. Г.*, *Гатевосян Г. Т.* — Стереоразмерные биологически активные соединения. I. Некоторые превращения цис-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты—379.
- Саакян А. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Саакян Альб. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Саркисян М. А.*, *Апьян С. С.* — Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. Сообщение II.—556.
- Саркисян М. С.*, см. Мовсисян Г. В.
- Саркисян О. А.*, см. Залинян М. Г.
- Саркисян С. А.*, см. Ароян А. А.
- Саядян А. Г.*, *Кочарян К. С.* — Получение поливинилформальдегида из водной дисперсии поливинилацетата. III. После-

довательное ацетилирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты—104.

- Саямян Э. А.*, см. Бабаян Г. Г.
Соломина Л. П., см. Миджоян А. Л.
Степанян Н. О., см. Миджоян А. Л.
Такмазян К. Ц., см. Бабаян А. Т.
Талишвили Б. А., см. Манвелян М. Г.
Тараян В. М., см. Мушегян Л. Г., Овсепян Е. Н.
Тараян В. М., Гайбакян А. Г. — Новая реакция на перренат-ион—426.
 — *Мушегян Л. Г.*—Фотометрическое определение рения роданидным методом в сернистой среде—467; Спектрофотометрическое определение рения—552.
Тархания А. С., см. Карапетян Н. Г.
Татевосян Г. Т., см. Рашидян Л. Г., Терзян А. Г., Широян Ф. Р.
Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Меликян М. О. — К вопросу о механизме реакции серноокислотного гидролиза хлоридов винильного типа—282.
Терзян А. Г., см. Татевосян Г. Т., Широян Ф. Р.
Терзян А. Г., Азнаурян Н. В., Татевосян Г. Т. — Производные индола. XV. Синтез α -метил- и α,β -диметил-5-карбокситриптаминов—88.
 — *Татевосян Г. Т.*—К вопросу о синтезе β -карболинов—424.
Токмаджян Р. В., см. Вартамян С. А.
Толалчян Л. С., см. Кочарян Н. М.
Тонакян С. Н., см. Мегроян Р. А.

- Тоноян О. А.*, см. Карапетян Н. Г.
Торчян Р. О., см. Залинян М. Г.
Тосунян А. О., см. Вартамян С. А.
Ханамирян А. А., см. Манвелян М. Г.
Ханамирян Х. М. — Полярографическое исследование каталитического разложения перекиси водорода в гомогенных спирто-водных растворах—6.
Хачатрян Н. Х., см. Ароян А. А.
Хечумян Л. Х., см. Миджоян А. Л.
Хоренян Г. А., см. Миджоян А. Л.
Цинкер М. Г., см. Миджоян А. Л.
Чакрян Т. О., см. Довлатян В. В.
Чалтыкян О. А., Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Кинетика реакций гидроперекисей с аминами. IV. Кинетика реакций гидроперекисей кумола с триэтиламином и диэтиламиноэтанолом—133.
Чолжян А. А., см. Мацоян С. Г.
Чтян Г. С., см. Дарбинян М. В.
Чухаджян Г. А., см. Карапетян Н. Г.
Чухаджян Г. А., Кабалян Ю. К., Петросян В. А. — Продукт термической обработки поли-(α -хлоракрилонитрила)—429.
Широян Ф. Р., Терзян А. Г., Татевосян Г. Т. — Производные индола. XVI. О некоторых свойствах 4-метилгармина—606.
Шагбатян Ш. Л., см. Вартамян С. А.
Шакарян Ж. А., см. Миджоян А. Л.
Шапошников Г. Н., см. Овсепян Е. Н.
Эйбус Я. Т., см. Ордян М. Б.
Элиазян К. А., см. Довлатян В. В.

8 Ա Ն Կ

Հայկական ՍՈՒ ԳԱ «Տեղեկագրի» ԲԳ XVIII հատորում
գեանդված հոդվածների

ԵՄ

ԸՅԳԵԱՅԻՆ Ե ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՃԻՄ

Ա. Հ. Ալյուջյան, Մ. Հ. Մանուկյան, Մ. Մ. Հախվերդյան — Հիզրման ազոտրոֆոն խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը VI. Սիլիկատի զբառ ազոտրոֆում Pd—Ni խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը	244
Ա. Հ. Դուրգարյան, Ռ. Մ. Բեգինյան — Հետերոզոթայական համասեղ պոլիմերացում: II. Համասեղ պոլիմերացման կատալիզատորների կարգավորիչ ազդեցությունը համասեղ պոլիմերի բաղադրության զբառ	139
Խ. Մ. Խանամիրյան — Հոմոգեն օդերա-ջրային լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի կատալիտի քայքայման պոլյարոգրաֆիական հետազոտությունը	6
Կ. Ա. Կոստանյան, Ե. Հ. Երզնկյան — Ֆոտոքային ապակիների էլեկտրահաղորդակա- նությունը հայված վիճակում	3
Է. Ա. Հայկազյան, Լ. Մոլցար — Էլեկտրալիտներում լուծված թթվածնի վարքը օք- սիդոգրաֆիական պոլյարոգրաֆիայում	146
Կ. Տ. Հովհաննիսյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Պրոպիլային և բուտիլային ալկենիների հետ առումական ջրածնի սեպտիկաների արագությունը հաստատունների օքս- ջումը	237
Ն. Մ. Մեղվեկյան , Ա. Ա. Մարգարյան — Նեոդիմի ֆտորիդ պարունակող ֆոտոբերե- լատային ապակիների լուսաթափանցելիությունը օպտիկայի ուլտրամանրա- կազույն արդյունքում	437
Լ. Գ. Մելքոնյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան — Նաբեխանների մոլեկուլային կշռային կազ- մի սրոշումը նեֆելումադիտի արտադրումում	333
Հ. Հ. Զալիսյան, Ս. Կ. Գրիգորյան, Ն. Մ. Բեյլիերյան — Ամինների հետ հիդրոպեր- օքսիդների սեպտիկաների կինետիկան IV. Տրիէթիլամինի ու դիէթիլամինա- էթանոլի հետ կուսույի հիդրոպերօքսիդի սեպտիկաների կինետիկան	133
Ն. Մ. Գոչարյան, Ա. Թ. Բարսեղյան, Ա. Գ. Մացոյան, Վ. Ն. Պիկալովա, Լ. Ս. Տա- լապեյան, Մ. Գ. Ոսկանյան — Դիֆինիլացետալների ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը դիպոլային մոմենտների մեթոդով	441

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ Ե ԿՈՆԱԼԻԻԿ ԲԻՃԻՄ

Ս. Ն. Ավագյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Բրոմի և մանգանի կոմպլեքսային միացու- թյունները 1-դիմեթիլամինաբուտիլ-2-ի հետ	15
Ս. Ն. Ավագյան, Ռ. Ա. Կարապետյան — Երկարժեք մանգանի և նիկելի կոորդինա- ցիոն միացությունները 2-քլորբուտանոլի-1,3-ի հետ	158
Հ. Գ. Բաբայան, Է. Բ. Հովհաննիսյան, Ա. Գ. Գյուլնաջյան, Է. Ա. Սայամյան — 0° և 25°-ում Na ₂ SiO ₃ —K ₂ SiO ₃ —Na ₂ CO ₃ —K ₂ CO ₃ —H ₂ O քառակողմանան փոխա- զարմ սխեմայի լուծելիությունը դիպոլային	545
Մ. Վ. Կարբինյան, Ա. Հ. Դանիելյան — Մոլիբդենի, վոլֆրամի, վանադիումի և ան- նիումի իոնափոխանակային բաժանումը II. Վանադիումի և աննիումի իոնա- փոխանակային բաժանումը	462

Մ. Վ. Դարբինյան, Է. Ե. Ղափանցյան — Ոսկու, սելենի և Թելուրի բաժանումը
 իննստիոնանկային ջրմատազրաֆիայի մեթոդով 18

Մ. Վ. Դարբինյան, Է. Ե. Ղափանցյան — Ոսկու անջատումը անիոնիտներով 248

Մ. Վ. Դարբինյան, Գ. Ս. Չրյան, Լ. Ս. Մելրումովա — Մաղնիզիումի օքսիդի և աղու-
 տաթթվական աղերի ստացումը զոլովիտից 341

Ռ. Ս. Նոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Գ. Բաբայան — Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6
 պարունակող սիտենիտների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունները I.
 Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սիտենիտ հալման դեպքում 10

Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի ֆոտոմետրիկ որոշումը աղանդա-
 յին մեթոդով ծծմբատաթթվական միջավայրում 467

Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշումը 532

Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի — Ալյումինատային լուծույթների սելիցիու-
 մազրկման պրոցեսում ստացված պինդ ֆազերի բաղադրության մասին 446

Մ. Գ. Մանվելյան, Բ. Ա. Թալիաշվիլի, Ա. Ա. Խանամիրյան — Կրի ներկայությամբ
 կալիումական ալյումինատային լուծույթների սելիցիումազրկման պրոցեսում
 առաջացած պինդ ֆազերի բաղադրության մասին 454

Մ. Հ. Սարգսյան, Ս. Ս. Ափիյան — Մանր մետաղների իոնների կլանումը զոլովիտով 536

Օրգանական ֆիզիկա

Ս. Գ. Ալբայյան, Լ. Ա. Ներսիսյան, Ա. Վ. Մուշեղյան — 1-Տեղակալված 3,4-դիհիդր-
 րոզալինոլինների ինֆրակարմիր սպեկտրների մասին 204

Ս. Գ. Ալբայյան, Լ. Ա. Ներսիսյան, Ա. Հ. Նշանյան — Նիտրիլիումի աղերի կիրա-
 ումը հետերոցիկլիկ ամինատաթթուների սինթեզում III. 3, 4-Դիհիդրոնիտրո-
 նոլին-1-(1'-ալիլ)-քացախատաթթուների ամոնացայնների սինթեզ 83

Յ. Թ. Բաբայան, Կ. Մ. Թահմազյան, Է. Ս. Անանյան — Հետազոտություններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXVII. 1,6-Նրկ-
 (նոպիլիլամոնիում)-պենտին-2-ների հիմնային ճեղքումը 252

Ա. Թ. Բաբայան, Կ. Յ. Թահմազյան, Է. Ս. Անանյան — Հետազոտություններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXVIII. 1,6-Նրկ-
 (նոպիլիլամոնիում) պենտեն-2-ների հիմնային ճեղքումը 262

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Հ. Բ. Բաղդասարյան — Հետազոտություններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXIX. Սիլ խումբ
 պարունակող պիպերազինիումի աղերի հիմնային ճեղքումը 347

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Ժ. Գ. Գեգելյան — Հետազոտություններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXV. β , γ -Չկազեցած
 իմրի ծ-դիրքում երրորդային բուտիլ խումբ պարունակող չորրորդային ամո-
 նիումային աղերի ջրահիմնային ճեղքումը 25

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Ժ. Գ. Գեգելյան — Հետազոտություններ ամին-
 ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում XXX. Մեթոքսի
 սեղազալիլ պարունակող չորրորդային ամոնիումային աղերի հիմնային ճեղ-
 քումը 351

Ա. Թ. Բաբայան, Մ. Հ. Ինճիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Ռ. Բ. Մինասյան, Մ. Ժ. Հովա-
 կիմյան — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացություն-
 ների բնագավառում XXXVI. Բուտին-2-իլային կենսաբանական ռադիկալ և
 ալիլային տիպի կողքի ռադիկալներ պարունակող 1,4-երկամոնիումային
 աղերի ջրահիմնային ճեղքումը 186

Վ. Վ. Դովարյան, Է. Ե. Համբարձումյան — Հերբեցիդներ սինթեզ: XV. Դիպիլիա-
 մինապիլիլ-N-արիլիզարաժատների սինթեզն ու հերբեցիդային հատկու-
 թյունները 304

Վ. Վ. Դովարյան, Թ. Օ. Չաքրյան, Կ. Ա. Էլիազյան — Հերբեցիդների սինթեզ: XIV.
 Օ-Ջլուր- և Օ-տրիքլորաքսեթիլիլիլատաթթուներ ակիլային էսթերների ստացումը 39

Ա. Հ. Դուրգարյան, Ա. Հ. Աղումյան — Բենզոիլ պերօքսիդի և անադի տետրաքլո-
 րիդի ազդեցության տակ առիլի ու 1, 3-դիբրոբրոտանեն-2-ի միջև տեղի ունե-
 ցող սեպակցիայի ուսումնասիրությունը 290

ձ. Տ. Եսայան, Է. Ե. Հովհաննեսյան, Է. Լ. Առոյան — Դիտուլֆոքոլորիզների փոխարկումները: II. Մի քանի դիտուլֆոքոթթունների 4-մեթիլ-7-կուամարիլային և 8-խինոլիլային էսթերների սինթեզ 309

Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Մի քանի ալկոքսիմեթիլ-Գ-քլորիդրոտիլքացոթթունների ստացումը 278

Մ. Գ. Զալինյան, Վ. Ս. Հարությունյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Ե-Տեղակալված Գ-ացեթաիրուտարոյակոտնների փոխազդեցութլունը Գրինյարի ռեակտիվի հետ: I. 694

Մ. Գ. Զալինյան, Է. Ա. Հարությունյան, Խ. Հ. Քոբչյան, Օ. Հ. Սարգսյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Չհաղեցած Դ-լակտոնների սինթեզը: II. 3-Ալկիլ (բենզիլ)-6-մեթիլ-3,4-դիհլորո-2-պիրոնների ստացումը և ռեակցիաները 600

Գ. Տ. Թադևոսյան, Ա. Գ. Թևրոյան, Մ. Հ. Մելիքյան — Վինիլային տիպի քլորիդների ձծմբաթթվակառն հիդրոլիզի ռեակցիայի մեխանիզմի աստիճ 283

Ա. Գ. Թևրոյան, Ն. Վ. Ազնաուրյան, Գ. Տ. Թադևոսյան — Ինդոլի ածանցյալները: XV. Ե-Մեթիլ- և Ե, Զ-դիմեթիլ-6-կարբոքսիտրեկտամինների սինթեզ 88

Մ. Հ. Ինեիկյան, Խ. Հ. Ալվազովա, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտութլուններ ամինների և ամոնիոումային միացութլունների բնագավառում: XXXII. Մեկից ավելի ակրլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ճեղքումը 500

Մ. Հ. Ինեիկյան, Խ. Հ. Ալվազովա, Մ. Ժ. Հովակիմյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտութլուններ ամինների և ամոնիումային միացութլունների բնագավառում: XXXIII. Ամոնիումային կոմպլեքսի ալկին-2-իլային խմբի իզոմերացումը 1,2-ալլենայինի 560

Մ. Հ. Ինեիկյան, Ա. Ա. Գրիգորյան, Մ. Ժ. Հովակիմյան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտութլուններ ամինների և ամոնիումային միացութլունների բնագավառում: XXXI. Հնդհանուր և ադիկալում քլոր պարունակող 1,4-դիամոնիումային աղերի հիմնային ճեղքումը 493

Մ. Հ. Ինեիկյան, Խ. Բ. Միսայան, Ա. Ք. Բաբայան — Հետազոտութլուններ ամինների և ամոնիումային միացութլունների բնագավառում: XXXIV. Վերախմբավորման ճեղքման ռեակցիայի կերտումը չհագեցված կարբոնաթթունների էսթերների սինթեզում 572

Ն. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Քարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Վինիլացեթաիլենի հիդրատացումը մեթիլլինիլկետոնի՝ պղնձի ենթոքսիդի ձծմբաթթվակառն լուծույթով: II. Վինիլացեթաիլենի փոխազդեցութլունը պղնձի ենթոքսիդի ձծմբաթթվակառն լուծույթների հետ 360

Ե. Գ. Կարապետյան, Հ. Ս. Քարխանյան, Ա. Ն. Լյուբիմովա — Վինիլացեթաիլենի հիդրատացումը մեթիլլինիլկետոնի միարժեք պղնձի ձծմբաթթվակառն լուծույթներով: III. Տարբեր ֆակտորների ազդեցութլունը մեթիլլինիլկետոնի առաջացման արագութլանի վրա 472

Ն. Գ. Կարապետյան, Ս. Մ. Ոսկանյան, Հ. Ա. Տոնոյան, Գ. Ա. Չուխադյան — Մեթիլլինիլկետոնի հետ ացետալդեհիդի համատեղ պոլիմերացումը 371

Հ. Ա. Հարոյան, Հ. Ս. Ազարյան, Մ. Ա. Իրադյան — Հետազոտութլուններ խինոլինի ածանցյալների բնագավառում: IV. 1,2,3,4-Տետրահիդրոխինոլինի մի քանի ռեակցիաները 70

Հ. Ա. Հարոյան, Ս. Ա. Սարգսյան, Ն. Խ. Խաչատրյան — Մի քանի տեղակալված բենզիլ-բիս-(3-քլորեթիլ)-ամինների սինթեզ 389

Է. Ա. Մարգարյան — Տետրացիկլիկ ինդոլային ալկալոիդների սինթեզ 403

Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Է. Ա. Գրիգորյան, Ա. Ք. Բաբայան — Ամինների միացումը զուգակցված դիեններին 161

Ս. Գ. Մացոյան, Ն. Մ. Մոռլյան, Հ. Ա. Ստեփանյան — Հետազոտութլուններ ցիկլիկ և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXVI. Մի քանի վինիլացեթաիլենային միացութլունների ազդեցության պոլիմերացման ուսումնասիրութլուն 68

Ս. Գ. Մացոյան, Գ. Մ. Պողոսյան, Ա. Ա. Չուխադյան — Հետազոտութլուններ ցիկլիկ և համատեղ պոլիմերացման բնագավառում: XXXVII. Մի քանի 1,6-դիենային միացութլունների սինթեզն ու նրանց ցիկլիկ պոլիմերացման բնագավառութլան ռևսումնասիրութլունը 178

Մ. Ր. Օրդյան, Յոս. Տ. Էյղուս, Տ. Ա. Կասալ — Կարբալիօքսիլման ռեակցիաներ: I. Գն-
ան-1-ի հիդրոկարբոմթօքսիլումը մըջնաթթվի օդնությամբ 487

Մ. Ր. Օրդյան, Յոս. Տ. Էյղուս, Տ. Ա. Կասալ -- Կարբալիօքսիլման ռեակցիաներ: III.
Հագեցած ածխաջրածինների կարբոմթօքսիլումը մըջնաթթվի և մեթանոլի
օդնությամբ 585

Մ. Ր. Օրդյան, Տ. Ա. Կասալ, Յոս. Տ. Էյղուս — Կարբալիօքսիլման ռեակցիաներ:
II. Մի շարք օլեֆինների և ցիկլոօլեֆինների հիդրոկարբոմթօքսիլումը մըջնա-
թթվի օդնությամբ 578

Քիմիական սելեկտիվիտ

Ա. Հ. Ալյուջան, Ա. Ա. Գյուլգադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան — Մվա-
րանցի երկաթ-օլիվինիտային հանքաքարի մագնիսական զտման միջոցով
հարստացմամբ ստացված պոչերի քիմիական վերամշակումը: II. Ծծմբական
և ադոսական թթուներում պոչերի լուծելիության ուսումնասիրությունը 96

Ա. Հ. Ալյուջան, Ա. Ա. Գյուլգադյան, Կ. Գ. Մեսրոպյան, Մ. Ա. Աշիկյան — Սվաբանցի
երկաթ-օլիվինիտային հանքաքարի մագնիսական զտմամբ հարստացման պո-
չերի քիմիական վերամշակումը: III. Գոչերի աղաթթվային լուծույթների վե-
րամշակումը ամոնիում-մագնիզիում-կարբոնատային եղանակով 313

Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ա. Ղազարյան, Վ. Ա. Մովսիսյան, Գ. Ա. Հարությունյան — Գլո-
բաջրածնի և Նիտրոզիլիթմարական թթվի փոխազդմամբ նիտրոզիլի քլորիդի
ստացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը 408

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան — Կերակրի աղի կոմպլեքսային մշակում:
IV: Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի սուլֆատ-քիսուլ-
ֆատային խառնուրդով և պրոցեսի քիմիզմը 521

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մահոբյան — Կերակրի աղի կոմպլեք-
սային մշակում: III. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի
սուլֆատ-քիսուլֆատային խառնուրդով և պրոցեսի քիմիզմը 516

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ի. Լ. Միրումյան — Կերակրի աղի կոմպլեք-
սային մշակում: V. Ամոնիումի քիսուլֆատի և ապատիտային կոնցենտրատի
փոխազդմամբ ադոս-ֆոսֆորական բարձր պարարանյութերի ստացումը 615

Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան — Կերակրի աղի կոմպլեք-
սային մշակում: II. Ծծմբական թթվով ամոնիումի քլորիդի քայքայումը
ամոնիումի քիսուլֆատի և քլորաջրածնի 9

Հ. Վ. Մովսիսյան, Մ. Ս. Սարգսյան, Է. Ա. Առաքելյան — Ծածր ջերմաստիճաններում
ացետիլենի աբսորբումը հեղուկ ամոնիակով և նրա զեսորբումը գազային
ամոնիակով 209

Հ. Գ. Սալադյան, Կ. Ա. Բոչարյան — Գոլիվինիլֆորմալիթիլալի ստացումը պոլիվինիլ-
ացետատի ջրային զիսպրսիտային: III. Գոլիվինիլային սպիրտի հաջորդական
ացետալացումը մըջնալուծիչով և քացախալուծիչով նստ քացախաթթվային
միջավայրում 104

Կարճ հաղորդումներ

Ա. Ա. Աբրահամյան, Ս. Մ. Աբադյան — Հատուկների նոր կլանիչ՝ ածխածնի, ջրածնի
և հալոգենների (Cl, Br և J) համառոտ մեկընդոյման ժամանակ 216

Ա. Ա. Աբրահամյան, Ս. Մ. Աբադյան — Ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի ու ածխածնի,
ջրածնի, ծծմբի և հալոգենների միաժամանակյա արդյունք օրգանական միա-
ցությունների մեջ 533

Վ. Գ. Ազատյան, Մ. Վ. Վասիլյան, Լ. Ն. Հայրապետյան — Դիմեթիլիլինիլիլիլ-
կարբինոլի սուլֆոէսթերների սինթեզ 535

Ս. Ա. Բաբայան — Կոբալտի օրթոսիլիկատի փոխներդրման լուծումը իտաերբիումի օր-
թոսիլիկատի հետ 529

Ս. Ա. Բաբայան — Նիկելի օրթոսիլիկատի փոխներդրման լուծումը իտաերբիումի օրթո-
սիլիկատի հետ 621

Մ. Վ. Դարբինյան, Ս. Ն. Ավագյան, Ս. Ս. Ապյան — *իւարժեք ցերեումի կոմպլեքսային միացութիւնները 1-դիմեթիլամինարուտին-2-ի հետ* 214

Վ. Վ. Դովարյան, Դ. Ա. Կաստանյան — *Արիօքսիթացաթաթթուների պոլիվինիլային էսթերներ* 323

Ա. Գ. Թերլյան, Գ. Տ. Թաղևոսյան — *Յ-հարբուլինների սինթեզի մասին* 424

Ե. Հայկազյան, Ս. Իսաբեկյան, Ա. Դուրզարյան — *Պոլիակրիլորգանական միացութիւնների պոլլաբազրաֆիկ վարքը: Մեթիլպենտաբրոբիլիտոսին վերականգնումը* 114

Մ. Գ. Զալինյան, Մ. Տ. Դանդյան — *Զւագեցած ծ-լակտոնների սինթեզի 3-Բուտիլ-6-մեթիլ-3,4-դիէիլդրո-2-պիրոնի ստացում* 131

Հ. Յ. Մեղրոյան, Ս. Ն. Տոնականյան — *Օրգանական միացութիւններում ձծուձբի մեկրոբոլոմը: Ալոգոն սպարուակոդ ձծուձբորգանական միացութիւններում ձծմբի սրբուման քանակական մեկրոմեթոդի վարիանտ* 210

Լ. Գ. Մուրղյան, Վ. Մ. Թառայան — *Ռենիում-նոդանիդային կոմպլեքսային միացութիւն բաղադրութիւնի հարցի շուրջը* 118

Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Մացոյան — *4-Վինիլբենզոյական թթվի էսթերներ* 418

Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Մացոյան — *4-Վինիլբենզոյական թթվի միջանի ամիդներ* 421

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գևորգյան, Ֆ. Վ. Դանդյան — *ա-Քլորեթերների միացումը վինիլացետատին* 416

Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Ս. Նորայան, Վ. Ն. Ժամազոբյան — *Մծմբաջրածնի փոխազդեցութիւնը Յ-մեթօքսիէիտոնների հետ ձծմբական թթվի ներկայութեամբ* 124

Ս. Հ. Վարդանյան, Ա. Կ. Վարդասլետյան, Շ. Հ. Բաղանյան — *Ցենտրների և նրանց եթերների ալիլիումը վինիլացետիլենային եթերներով և քլորիդներով* 223

Նամակներ խմբագրւոյանը

Մ. Հ. Ավետյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան, Օ. Գ. Մացոյան — *Դիքլորկարբենի միացումը դիվինիլացետիլենային տեղակալված տմբաջրածիններին* 427

Վ. Մ. Թառայան, Ա. Հ. Գայբալյան — *Գերբենատ իոնի նոր սեպակցիան* 426

Ե. Ն. Հովսեփյան, Վ. Մ. Թառայան, Գ. Ն. Շապոշնիկով — *Սելենի թիոմիզանյութային կոմպլեքս* 225

Գ. Ա. Զուխաջյան, Յու. Կ. Կաբայան, Վ. Ա. Պետրոսյան — *Պոլի-(ա-քլորակրիլանիտալիլ) թերմիկ մշակման պրոդուկտ* 429

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան, Ռ. Ա. Կուսոյան — *ա, Յ-Դիքլորտետրաէիդրոֆուրանի միացումը իզոբուտիլենին, քլորոպրենին, վինիլացետիլենին և վենիլիզոպրոպենիլացետիլենին* 227

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Ռ. Վ. Թոքմաջյան — *Երբորգային դիացետիլենային գլիկոլները դեէլդրատացումը* 126

Խորհրդակ

Ս. Ա. Բառիկյան — *Հ. Գ. Հովհաննիսյան (ծննդյան 80-ամյակի առթիվ)* 623

Հեռն Ալեքսանդրի Ռոտինյանց (նեկրոլոգ) 220

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

опубликованных в XVIII томе „Известий АН АрмССР, ХН“

Стр.

Общая и физическая химия

Э. А. Айказян, Л. Молнар — Поведение растворенного в электролитах кислорода в осциллографической полярографии	146
А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, М. М. Ахвердян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. VI. Исследование смешанных Pd—Ni катализаторов на силикагеле	244
А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян — Гетероцепная сополимеризация. II. Регулирующее влияние катализаторов сополимеризации на состав сополимера	139
К. А. Костанян, Е. А. Ерзнкян — Электропроводность фтористых стекол в расплавленном состоянии	3
Н. М. Кочарян, С. Г. Барсамян, С. Г. Мацоян, В. Н. Пикалова, Л. С. Толалпчян, М. Г. Восканян — Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей методом дипольных моментов	441
Н. М. Медведев , А. А. Маргарян — Светопропускание фторобериллатных стекол с добавками фтористого неодима в ультрафиолетовой области спектра	437
Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян — Определение молекулярно-вещного состава наиритов методом нефелометрического титрования	333
К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян — Определение констант скорости реакций атомарного водорода с пропиловыми и бутиловыми спиртами	237
Х. М. Ханамирян — Полярографическое исследование каталитического разложения перекиси водорода в гомогенных спирто-водных растворах	6
О. А. Чалтыкян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян — Кинетика реакций гидроперекисей с аминами. IV. Кинетика реакций гидроперекиси кумола с триэтиламиноом и диэтиламиноэтанолом	133

Неорганическая и аналитическая химия

С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян — Комплексные соединения хрома и марганца с 1-диметиламинобутинном-2	15
С. Н. Авакян, Р. А. Карапетян — Координационные соединения 2-хлорбутандиена-1,3 с хлоридами двухвалентного марганца и никеля	158
Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян — Диаграмма растворимости четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — Na_2CO_3 — K_2CO_3 — H_2O при 0 и 25°C	545
М. В. Дарбинян, А. А. Даниелян — Ионнообменное разделение молибдена, вольфрама, ванадия и рения. II. Ионнообменное разделение ванадия и рения	462
М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанцян — Разделение золота, селена и теллура ионнообменным хроматографическим методом	18
М. В. Дарбинян, Э. Е. Капанцян — Извлечение золота анионитами	248
М. В. Дарбинян, Г. С. Чтян, Л. С. Мелкумова — Получение окиси магния и азотнокислых солей из доломита	341

<i>Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян</i> — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_2AlF_6 , K_2AlF_6 и Li_2AlF_6 . I. Диаграмма плавления системы Na_2AlF_6 — K_2AlF_6	10
<i>М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили</i> — О составе твердых фаз, получаемых в процессе обескремнивания алюминатных растворов	446
<i>М. Г. Манвелян, Б. А. Талиашвили, А. А. Ханамирян</i> — О составе твердых фаз, образующихся в процессе обескремнивания калиевых алюминатных растворов в присутствии извести	454
<i>М. А. Саркисян, С. С. Алиян</i> — Поглощение доломитом ионов тяжелых металлов. II.	556
<i>В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян</i> — Фотометрическое определение рения родвидным методом в сернистой среде	467
<i>В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян</i> — Спектрофотометрическое определение рения	552

Органическая химия

<i>С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян</i> — Об ИК-спектрах 3,4-дигидроизохинолинов, замещенных в положении 1	204
<i>С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян</i> — Применение солей нитриля в синтезе гетероциклических аминокислот. III. Синтез производных 3,4-дигидроизохинолин-1-(1'-алкил)-уксусных кислот	83
<i>А. А. Ароян, А. С. Азарян, М. А. Ирадян</i> — Исследования в области производных хинолина. IV. Некоторые реакции 1,2,3,4-тетрагидрохинолина	76
<i>А. А. Ароян, С. А. Саркисян, Н. Х. Хачатрян</i> — Синтез некоторых замещенных бензил-бис-(β -хлорэтил)-аминов	389
<i>А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXIХ. Щелочное расщепление солей пиперазиния, содержащих группу аллильного типа	347
<i>А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXV. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих третично-бутильный заместитель в δ -положении β , γ -непредельной группы	25
<i>А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXX. Щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих метоксильный заместитель	351
<i>А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян, М. Ж. Овакимян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей с бутин-2-иленовым центральным радикалом и боковыми радикалами аллильного типа	166
<i>А. Т. Бабаян, К. Ц. Такмазян, Э. С. Анаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2	252
<i>А. Т. Бабаян, К. Ц. Такмазян, Э. С. Анаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXVIII. Щелочное расщепление 1,5-ди-(триалкиламмоний)-пентенов-2	262
<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян, М. Г. Айвазян</i> — Химия винилацетиленов. LX. Синтез и превращения эфиров винилацетиленовых кето- и дикарбоновых кислот	366
<i>С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян</i> — Синтез и превращения некоторых 3-циантетрагидрофуран-3-олов	200
<i>С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян</i> — Химия винилацетиленов. LVIII. Присоединение α -хлорэфиров к аллилвинилацетилену и винилпренилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов	269
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Химия винилацетиленов. LVII. Дегидратация симметричных и несимметричных ацетиленовых глицеролов в присутствии эспатита $\text{KV}-1$	175

<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. М. Костючка</i> — Химия винилацетилена. LIX. Присоединение хлорметилового эфира к Δ'-циклогексенлацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов	274
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян; С. А. Мелконян</i> — Химия винилацетилена. LVI. Присоединение хлорметилового эфира к метилэтилвинилэтинилхлорметану и 1-винилэтинил-1-хлорциклогексану и некоторые превращения полученных хлоридов	32
<i>С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатаян</i> — Химия винилацетилена. LXIII. Синтез некоторых новых бициклических 4-пиперидинов	511
<i>В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян</i> — Синтез гербицидов. XV. Синтез и гербицидные свойства диалкиламиноалкил-N-арилкарбаматов	304
<i>В. В. Довлатян, Г. О. Чакрян, К. А. Элиазян</i> — Синтез гербицидов. XIV. Алкиловые эфиры О-хлор- и О-трихлорацетилгликолевых кислот	39
<i>А. Л. Дургарян, А. О. Агумян</i> — Исследование реакции стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила и четыреххлористого олова	290
<i>Г. Т. Есаян, Э. Е. Оганесян, Э. Л. Асоян</i> — Превращения дисульфохлоридов. II. Синтез 4-метил-7-кумариловых и 8-хинолиновых эфиров некоторых дисульфокислот	309
<i>М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Г. Дангян</i> — О взаимодействия γ-замещенных γ-ацетилбутиролактонов с реактивом Гриньяра. I.	594
<i>М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян</i> — Синтез непределельных δ-лактонов. II. Получение и реакции 3-алкил (бензил)-6-метил-3,4-дигидро-α-пиранов	600
<i>М. Г. Залинян, М. Т. Дангян</i> — Получение некоторых алкоксиметил-γ-хлоркритилуксусных кислот	278
<i>М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXII. Воднощелочное расщепление аммониевых солей, содержащих более одной аллильного типа группы	500
<i>М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, М. Ж. Овакьян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXIII. Изомеризация алкин-2-ильной группы аммониевого комплекса в 1,2-алленовую	560
<i>М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакьян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXI. Щелочное расщепление 1,4-диаммониевых солей, содержащих хлор в общем радикале	493
<i>М. Г. Инджикян, Р. Б. Минасян, А. Т. Бабаян</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. XXXIV. Применение реакции перегруппировки-расщепления в синтезе эфиров ненасыщенных карбоновых кислот	572
<i>Н. Г. Карапетян, С. М. Восканян, О. А. Тоноян, Г. А. Чухаджян</i> — Сополимеризация ацетальдегида с метилвинилкетонам	371
<i>Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова</i> — Гидратация винилацетилена в метилвинилкетон серноокислыми растворами закиси меди. II. Взаимодействие винилацетилена с серноокислым раствором закиси меди	360
<i>Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова</i> — Исследование процесса гидратации винилацетилена в метилвинилкетон серноокислыми растворами закиси меди. III. Влияние различных факторов на скорость образования метилвинилкетона	472
<i>Э. А. Маркгарян</i> — Синтез тетрациклических систем индолильных алкалоидов	403
<i>Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабаян</i> — Присоединение аминов к сопряженным диенам	161
<i>С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян</i> — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVI. Изучение радикальной полимеризации некоторых винилацетиленовых соединений	68

- С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. А. Чолакян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXVII. Синтез и изучение способности к циклической полимеризации некоторых 1,6-диеновых соединений 178
- С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян* — Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXXV. Изучение полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов 60
- Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян* — Реакции простых эфиров с ненасыщенными радикалами. III. Расщепление 1,4-диалкоксибутинов-2 44
- Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян* — Исследования в области соединений диацетиленового ряда. IV. О методах получения диацетилена 477
- Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян* — Исследования в области галоидопроизводных диенов. I. О некоторых хлорпроизводных бутадиена 50
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Л. З. Казарян, С. Х. Геворкян, Н. Е. Акоюян, Л. Х. Хечумян* — Исследования в области синтеза производных бензодиоксана. I. Некоторые аминозфиры 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты 297
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Н. О. Степанян* — Исследования в области производных *p*-алкоксибензойных кислот. XXIII. Синтез аминозэфиров 3-метокси-4-алкоксибензойных кислот 193
- А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Н. Е. Акоюян, Л. П. Соломина* — Исследования в области производных фурана. XXXII. Некоторые замещенные фуффуриламиды 397
- А. Л. Мнджоян, Г. А. Медникийн, Н. А. Бабиян, А. А. Гамбуриян, Ж. А. Шакарян* — Исследования в области двусосновых карбоновых кислот. XXVII. Некоторые диалкиламиноэтиловые эфиры алкилтиоантарных кислот и их курареподобная активность 186
- А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинквар, Н. Е. Акоюян* — Исследования в области аминов и их производных. XVI. Некоторые *p*-алкоксибензиламиды β -хлорпропионовой кислоты как возможные противосудорожные вещества 384
- М. Б. Ордян, Т. А. Каал, Я. Т. Эйдус* — Реакции карбалкокислирования. II. Гидрокарбметоксилирование некоторых олефинов и циклоолефинов при помощи муравьиной кислоты 578
- М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал* — Реакция карбалкокислирования. I. Гидрокарбметоксилирование пентена-1 при помощи муравьиной кислоты 478
- М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус, Т. А. Каал* — Реакции карбалкокислирования. III. Карбметоксилирование насыщенных углеводородов при помощи муравьиной кислоты и метанола 585
- Л. Г. Рашидян, Г. Т. Татевосян* — Стереизомерные биологически активные соединения. I. Некоторые превращения дис-4-хлор- Δ^4 -циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты 379
- Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, М. О. Меликян* — К вопросу о механизме реакции сернокислотного гидролиза хлоридов винильного типа 282
- А. Г. Терзян, Н. В. Азнаурян, Г. Т. Татевосян* — Производные индола. XV. Синтез α -метил- и α,β -диметил-5-карбокситриптаминов 88
- Ф. Р. Широлян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян* — Производные индола. XVI. О некоторых свойствах 4-метилгармина 606

Химическая технология

- А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян* — Химическая переработка хвостов сваранцской железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. II. Изучение растворимости хвостов в серной и азотной кислотах 96

<i>А. А. Алчуджан, А. А. Гюльзаян, К. Г. Месропян, М. А. Ашикян</i> — Химическая переработка хвостов сваранцской железо-оливинитовой руды, полученных обогащением магнитной сепарацией. III. Переработка солянокислых растворов хвостов аммоний-магний карбонатным способом	313
<i>Г. О. Григорян, С. А. Газарян, В. А. Мовсисян, Г. А. Арутюнян</i> — Исследование процесса получения хлористого нитролиза взаимодействием хлористого водорода с нитрозилсерной кислотой	408
<i>С. С. Караханян, Г. О. Григорян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. IV. Разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония и химизм процесса	521
<i>С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. III. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония	516
<i>С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. Л. Мирумян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. V. Получение азот-фосфорного сложного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония	615
<i>М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян</i> — Комплексная переработка поваренной соли. II. Разложение хлористого аммония серной кислотой с получением бисульфата аммония и хлористого водорода	92
<i>Г. В. Мовсисян, М. С. Саркисян, Э. А. Аракелян</i> — Абсорбция ацетилен жидким аммиаком и десорбция его газообразным аммиаком при низких температурах	209
<i>А. Г. Саядян, К. С. Кочарян</i> — Получение поливинилформальдегида из водной дисперсии поливинилацетата. III. Последовательное ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в среде разбавленной уксусной кислоты	104

Краткие сообщения

<i>А. А. Абрамян, С. М. Аташян</i> — Новый поглотитель галогенов (Cl, Br и J) при совместном микроопределении углерода, водорода и галогенов	216
<i>А. А. Абрамян, С. М. Аташян</i> — Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы и углерода, водорода, серы и галогенов в органических соединениях	532
<i>В. Д. Азатян, М. В. Василян, Л. Н. Айрапетян</i> — Синтез сульфозфирсов диметилвинилэтинилкарбинола	535
<i>Э. Айкаян, С. Исабекян, А. Дургарян</i> — Полярографическое поведение полигаллоидорганических соединений. Восстановление метилпентахлорэтанкетона	114
<i>С. А. Бабаян</i> — Взаимодействие ортосиликата кобальта с ортосиликатом иттербия	529
<i>С. А. Бабаян</i> — Взаимодействие ортосиликата никеля с ортосиликатом иттербия	621
<i>С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадиян</i> — Алкилирование фенолов и их эфиров винилацетиленовыми эфирами и хлоридами	222
<i>С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян</i> — Присоединение α -хлорэфиров к винилацетату	415
<i>С. А. Вартамян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян</i> — Взаимодействие сероводорода с β -метоксикетонами в присутствии серной кислоты	124
<i>М. В. Дарбицян, С. Н. Авиакян, С. С. Апян</i> — Комплексные соединения трехвалентного церия с 1-диметиламинобутином-2	214
<i>В. В. Довлатян, Д. А. Костанян</i> — Поливиниловые эфиры арилоксиуксусных кислот	325
<i>М. Г. Залинян, М. Т. Дангян</i> — Синтез непределных δ -лактонов. Получение 3-бутил-6-метил-3,4-дигидро- α -пирона	121

<i>Р. А. Мегроян, С. Н. Тонакян</i> — Микроопределение серы в органических соединениях. Вариант количественного метода микроопределения серы в галогенсодержащих сероорганических соединениях	219
<i>Л. Г. Мушегян, В. М. Тараян</i> — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения	118
<i>Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян</i> — Эфиры 4-винилбензойной кислоты	418
<i>Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян</i> — Некоторые амиды 4-винилбензойной кислоты	421
<i>А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян</i> — К вопросу о синтезе β -карболинов	424

Письма в редакцию

<i>М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацоян</i> — Присоединение дихлоркарбена к замещенным дивинилацетиленовым углеводородам	427
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян</i> — Дегидратация третичных диацетиленовых гликолей	126
<i>С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян</i> — Присоединение α, β -дихлортetraгидрофурана к изобутилenu, хлоропрену, винилацетилену и винилизопропенилацетилену	227
<i>Е. Н. Овсепян, В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова</i> — Тиомочевинный комплекс селена	225
<i>В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян</i> — Новая реакция на перренат-ион	426
<i>Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалин, В. А. Петросян</i> — Продукт термической обработки поли-(α -хлорэкрлонитрила)	429

Хроника

<i>С. А. Батикян</i> — А. Г. Иоаннисян (к 90-летию со дня рождения)	623
<i>Левон Александрович Ротинянц</i> (некролог)	229