

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Վ. Դ. Ազատյան (*Խմբագրի տեղակալ*), Ա. Ա. Ալշուքյան, Հ. Գ. Բա-
րայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (*պատ. Խմբագիր*), Վ. Մ. Քառայան,
Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Հ. Չալիկյան,
Ս. Ն. Վարդանյան, Տ. Վ. Քրմոյան

Խմբագրության վարիչ՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

*В. Д. Азатян (зам. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (ответ. ре-
дактор), О. А. Чалтыкян*

Зав. редакцией: *А. А. Давтян*

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

Ըճգհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Տ. Վ. Գրմոյան — Խտացած միամուկեկուլային շերտերի ջրազուրբչիացման դիմա- դրությունը և արդյունավետութիւնը	5
Լ. Ն. Սաղոյան, Ս. Ա. Ալեշկելիչ — Նիկելի հիդրօքսիդի էլեկտրահաղորդականութիւն ուսումնասիրութիւն	11
Ո. Հ. Վալայան, Շ. Հ. Զալբիլյան — Միավայնու և երկվայնու պղնձի բյու- րիղներէ և բնագոյնիտրիի միացութիւններէ սպեկտրաֆոտոմետրիկ ուսում- նասիրութիւն	15

Անօրգանական և անօրգանական բիմիա

Հ. Գ. Բաբայան, Ռ. Ս. Նոյան, Մ. Գ. Մանվելյան — Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 պարունակող սիստեմների ֆիզիկա-քիմիական հետազոտութիւններու III. $Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6$ սիստեմի համան դիագրամը	20
Ա. Ա. Աբրահամյան, Ա. Ա. Բոչարյան, Հ. Ա. Մեղրոյան — Օրգանական միացութիւն- ներու անօրգանական ջրածնի և ծծմբի համատեղ միկրոտրոշման նոր մեթոդ	23
Ա. Ա. Աբրահամյան, Հ. Ա. Մեղրոյան, Ա. Ա. Բոչարյան — Օրգանական միացութիւն- ներու անօրգանական ջրածնի և հալոգենների (բրոմ, բրոմ, յոդ) համատեղ միկրոտրոշում	29

Օրգանական բիմիա

Մ. Բ. Որոյան, Յա. Տ. Էլյուս — Կարբալիօքսիլման ռեակցիաներու VI. Մըջնաթթվի օքսիդացումը օլեֆինների հիդրոկարբալիօքսիլման վրա երկրորդ փուլի մի քանի պայմանների ազդեցութեան մասին	34
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Փիրեյան, Լ. Հ. Ավետյան — Չհագեցած միացութիւնների քիմիան: V. 3-Մեթիլբրուտին-1-ոլ-3-ի և 2,7-դիմեթիլօկտադիէն-3,5-դիօլ-2,7-ի ֆրանէթիլէթերների սինթեզ ու փոխարկումները	39
Ս. Գ. Աղբալյան, Լ. Ա. Ներսիսյան, Ժ. Ա. Խանամիրյան — 1-Մեթիլ-3,4-դիհիդրո- իզոիւնիւնի մեթիլ խմբի ակտիվութեան մասին II. 1-Մեթիլ խմբում տե- ղակալված 3,4-դիհիդրոիզոիւնիւնների ալկիլում էլեկտրաֆիլ օլեֆիններով Ա. Լ. Մեջոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան, Ռ. Գ. Մելիք-Սեմեդանյան, Հ. Ա. Հարոյան — Մի քանի 4-(պ-ալիօքսիֆենիլ)թիոզոլիլմիդների սինթեզ	45
Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Հ. Կալրիկյան, Ռ. Գ. Մելիք-Սեմեդանյան — Տեղակալված մի քանի 3-(պ-ալիօքսիֆենիլ)պիրիմիդինների սինթեզ	61

Քիմիական սեփնուղիա

Վ. Ի. Բալայան, Վ. Կ. Բոյաջյան, Լ. Ս. Գրիգորյան, Վ. Կ. Սրիցյան, Հ. Պ. Սոյադ- յան, Հ. Ս. Հակոբյան — Վինիլացետատի սինթեզ կատալիզատորի կեղծ-հեղու- կացրած շերտում	66
---	----

Նամակներ խմբագրութեանը

Ա. Հ. Դուրգալյան, Ռ. Ա. Առաքելյան — Կատիոնային համապոլիմերացման ընթաց- քում տեղի ունեցող տեղակալման ռեակցիա	78
Ա. Ս. Հովհաննիսյան — Երկվայնային հյուսվածքում ամինաթթուների դեզամինաց- ման հարցի շուրջը	80

Քննադատութիւն և գրախոսութիւն

Գ. Տ. Կալֆայան — Մի քանի դիտողութիւններ սպորանցի հանքաքարի հարստաց- ման պոչերի քիմիական վերամշակման հարցի կապակցութեամբ	82
--	----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Т. В. Крмоян</i> — Эффективность и сопротивление конденсированных монослоев испарению	5
<i>Л. Н. Сагоян, С. А. Алешкевич</i> — Исследование электропроводности гидрата окиси никеля	11
<i>О. А. Вартанян, О. А. Чалтыкян</i> — Спектрофотометрическое изучение соединений хлористой и хлорной меди с бензонитрилом	15

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян</i> — Физико-химические исследования систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 . III. Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6	20
<i>А. А. Абрамян, А. Л. Кочарян, Р. А. Мегроян</i> — Новый метод совместного микроопределения углерода, водорода и серы в органических соединениях	25
<i>А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян</i> — Совместное микроопределение углерода, водорода и галогенов (хлора, брома, йода) в органических соединениях	29

Органическая химия

<i>М. Б. Ордян, Я. Т. Эйдус</i> — Реакции карбалкокислирования. VI. О влиянии некоторых условий второй стадии на гидрокарбалкокислирование олефинов муравьиной кислотой	34
<i>С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян</i> — Химия непредельных соединений. V. Синтез и превращения β -цианэтиловых эфиров 3-метилбутин-1-ола-3 и 2,7-диметилпентадиин-3,5-диола-2,7	39
<i>С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян</i> — Об активности метильной группы 1-метил-3,4-дигидроизохинолина. II. Алкилирование замещенных в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолинов электрофильными олефинами	45
<i>А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян</i> — Синтез некоторых 4-(<i>n</i> -алкоксифенил)тиазолиламидов	51
<i>А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян</i> — Синтез некоторых замещенных 5-(<i>n</i> -алкоксбензил)пиримидинов	61

Химическая технология

<i>В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. П. Саядян, А. Е. Акопян</i> — Синтез винилацетата в псевдооживленном слое катализатора	68
--	----

Письма в редакцию

<i>А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян</i> — Реакция замещения при катнонной сополимеризации	78
<i>А. С. Оганесян</i> — К вопросу о дезаминировании аминокислот в почечной ткани	80

Критика и библиография

<i>Г. Т. Галфаян</i> — Некоторые замечания по вопросу о химической переработке хвостов от обогащения сваранцской руды	82
---	----



Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

Глубокоуважаемый НИКОЛАЙ АЛЕКСЕЕВИЧ!

Отмечая юбилейную дату — семидесятилетие со дня Вашего рождения — советская химическая общественность поздравляет в Вашем лице выдающегося представителя химической науки. Выполненные Вами классические синтезы важнейших природных веществ вошли в золотой фонд органической химии.

Правление Армянского республиканского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, Отделение химических наук Академии наук Армянской ССР и редакция Армянского химического журнала шлют Вам поздравления с юбилеем и пожелания здоровья и успехов в Вашей деятельности.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.423.1+541.183.022

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
 МОНОСЛОЕВ ИСПАРЕНИЮ

Т. В. КРМОЯН

Предполагая, что, независимо от характера испарения воды в естественных условиях при малом расстоянии от поверхности, решающее значение принадлежит молекулярной диффузии, рассчитана эффективность 1-гексадеканола, исходя из результатов изучения удельного сопротивления монослоя испарению в лабораторных условиях. При этом учтено то обстоятельство, что температура поверхности воды возрастает при применении монослоя. Обсуждены вопросы влияния ветра, волнения и посторонних факторов на сжатия конденсированных монослоев.

Как известно, наиболее характерным свойством депрессора для уменьшения испарения воды является удельное сопротивление монослоя испарению [1]. Однако, с практической точки зрения эффективность монослоя имеет важное значение. Целью настоящей работы является установление возможности определения эффективности депрессора в естественных условиях на основе результатов исследования сопротивления монослоя испарению.

Эффективность монослоя H выражается

$$H = \frac{q_w - q_f}{q_w}, \quad (1)$$

где q_w и q_f — соответственно скорости испарения без монослоя и через монослой. По аналогии с законом Ома Ленгмюром и Шейфером [1] определено удельное сопротивление монослоя испарению r_f по формуле

$$q_f = \frac{C_w - C_0}{r_f + r_a}, \quad (2)$$

где C_w — концентрация насыщенного водяного пара над водой, C_0 — концентрация водяного пара на определенном расстоянии от поверхности воды, а r_a — удельное сопротивление слоя воздуха диффузии водяного пара. Выражая [2] скорость испарения в отсутствии монослоя формулой

$$q_w = \frac{C_w - C_0}{r_a} \quad (3)$$

из (1), (2) и (3), получим

$$H = \frac{r_f}{r_f - r_a} \quad (4)$$

Как видно, при $r_a \ll r_f$ эффективность стремится к единице, а в случае $r_a \gg r_f$ — к нулю. Ввиду того, что $r_a = \frac{C_w - C_0}{q_w}$, эффективность монослоя пропорциональна скорости испарения.

На рисунке 1 показаны величины общей скорости испарения воды (Q) в закрытом пространстве [3] в зависимости от $\log \frac{P_s - P_0}{P_s - P_w}$ согласно закону Стефана. Здесь P_s — стационарное общее давление системы, содержащей определенное количество воздуха, а $P_w - P_0$ — постоянная движущая сила испарения, пропорциональная $C_w - C_0$. С увеличением P_s , т. е. r_a , Q_f приближается к величине Q_w и уменьшается эффективность, хотя r_f данного монослоя постоянная величина, как найдено из опыта.

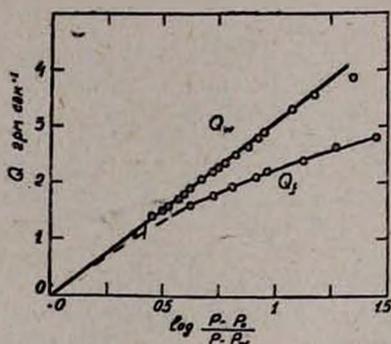


Рис. 1.

В естественных условиях скорость испарения определяется температурным градиентом и скоростью ветра. В работе [4] Глазовым показано, что при равных условиях с ростом скорости движения воздуха скорость испарения через монослой и без монослоя сильно увеличивается, но соотношение q_w и q_f такое, что эффективность 1-гексадеканола повышается примерно в 2,5 раза при скорости ветра 2,5 м/сек. Эти результаты качественно согласуются с результатами, полученными в естественных условиях [5, 6, 7]. Между тем установлено, что монослой 1-гексадеканола разрушается в естественных условиях лишь при скоростях ветра выше, чем 7 м/сек [5]. Задача влияния ветра на скорость испарения через монослой теоретически изучена Тимофеевым [8] и на основе кинетической теории газов выведено следующее уравнение

$$q_f = \frac{bu(C_w - C_0)}{1 + \frac{bu}{\beta_f}} \quad (5)$$

где u — скорость ветра, b — постоянная, а β_f — величина, пропорциональная коэффициенту испарения воды через монослой. Нетрудно видеть, что (5) идентично (2), так как β_f обратно пропорционально r_f [1]. В работе [9] Мхитарян, Пахчанян и Лазарян предлагают эмпирическое уравнение, описывающее влияние скорости ветра на эффек-

тивность монослоя, которое при комбинации с уравнением Тимофеева приводит к заключению, что при $u = 0$ $\beta_s = 0$. Надо заметить, что β_s имеет определенное значение для данного монослоя и не может равняться нулю при $u = 0$. Далее, при $u = 0$ защитные свойства монослоя против испарения воды незначительны по сравнению с сопротивлением неподвижного слоя воздуха диффузии водяного пара, и поэтому в отсутствии ветра эффективность монослоя не может иметь максимального значения, как думают авторы. Непоследовательность их заключений вытекает из того, что, не принимая во внимание влияние термодиффузии, предполагается постепенное понижение эффективности монослоя с ростом скорости ветра, не установлены пределы применения эмпирического уравнения и не учтено то обстоятельство, что в испарителях целый ряд посторонних факторов приводит к понижению защитных свойств монослоя и маскирует характер влияния ветра.

Как известно, в качестве депрессора применяются нерастворимые в воде поверхностно-активные вещества, которые самопроизвольно образуют конденсированный монослой с очень слабой сжимаемостью [10]. Ветер путем сжатия молекул помогает образованию конденсированного монослоя с высоким двумерным давлением более 30 дин/см, и это благоприятное воздействие позволяет применять монослой в открытых и больших водоемах [11]. Исходя из принципов устойчивости монослоя [12] можно заключить, что при сжатии с помощью ветра монослой сохраняет высокую компактность до его разрушения. Очевидно, целый ряд других факторов может приводить к понижению защитных свойств депрессоров против испарения воды. Основные факторы зависят от площади и расположения водоемов, технологии подачи депрессора и его потери. Последние играют большую роль в маленьких водоемах и особенно в испарителях. Одним из важных моментов является волнение воды, причем r_s может понижаться примерно на 50% [13, 14]. Таким образом, исходя из теоретических соображений и экспериментальных результатов, полученных для высших нормальных первичных спиртов как в лабораторных, так и в естественных условиях, можно заключить, что при скоростях ветра до 2,5 м/сек [4, 5, 11] монослой этих депрессоров достаточно компактен и сохраняет высокое поверхностное давление и защитные свойства против испарения воды. При скоростях ветра, больших чем 2,5 м/сек, эффективность падает, но защитные свойства исчезают лишь при достижении скорости ветра до 7 м/сек.

В природных условиях, однако, конвективная и турбулентная диффузия водяного пара играют основную роль и может сложиться впечатление, что уравнение (4), которое выведено, исходя из принципов молекулярной диффузии, неприменимо в естественных условиях. Надо отметить, что при малом расстоянии от поверхности, независимо от характера испарения, решающее значение принадлежит

молекулярной диффузии. Поэтому, если принять C_0 в уравнениях (2), (3) и (5) равным концентрации водяного пара неподвижного слоя воздуха толщиной τ в несколько миллиметров, то уравнение (4) будет применимо и в естественных условиях. Таким образом, r_a в (4) эффективное сопротивление тонкого слоя неподвижного воздуха толщиной τ на поверхности воды. В работе [15] Туницкий показал, что $\tau = \theta D^{-1/4}$, где D — коэффициент диффузии водяного пара, а θ величина, которая зависит от скорости ветра. θ в нормальных условиях с некоторым приближением можно принять равным единице. Исходя из закона Фика $r_a = \frac{\tau}{D}$ и, следовательно, (4) принимает вид

$$H = \frac{r_f}{r_f + \theta D^{-1/4}}. \quad (6)$$

При 25°C и атмосферном давлении $D^{-1/4}$ равно примерно 1,25. Принимая $\theta = 1$, для 1-гексадеканола ($r_f = 1,30$) получим $H = 0,5$, что согласуется со средними данными 0,4, полученными в естественных условиях. Из уравнения (6) видно, что увеличение r_f больше, чем на 5–6 сек/см, заметного изменения H не вызывает. С практической точки зрения монослой с сопротивлением испарению вдвое меньшим, чем сопротивление монослоя 1-гексадеканола, также применим, так как его эффективность равна примерно 0,3.

Уравнение (4) было выведено, предполагая, что температура поверхности воды одинакова при испарении через монослой и без монослоя. При испарении через монослой понижение температуры на поверхности воды меньше, чем при испарении без монослоя. Следовательно, температура поверхности воды возрастает при применении монослоя и C_w в уравнении (3) больше по сравнению с его значением в (2). Обозначим эту разницу ΔC_w . Можно легко показать, что в этих условиях уравнение (4) принимает следующий вид

$$H = \frac{r_f - \frac{\Delta C_w}{q_w}}{r_f + r_a}, \quad (7)$$

и истинное значение H должно быть ниже, чем рассчитано из уравнения (4).

Предположим, что в результате покрытия монослоем поверхности воды происходит увеличение температуры от 22° до 25°C . Это значит, что $\Delta C_w = 3,4 \times 10^{-6}$ г/см³. Принимая для скорости испарения в отсутствии монослоя среднее значение 10^{-5} г/см² сек, получим $\frac{\Delta C_w}{q_w} = 0,3$ сек/см и, следовательно, H будет равняться 0,4, т. е. на 20% ниже, чем рассчитано по уравнению (4). Надо отметить,

что большое практическое значение имеет точная оценка поправки $\frac{\Delta C_w}{q_w}$ [8] и выяснение целого ряда вопросов относительно растекаемости монослоев, влияния температуры на r_j , роли примесей и нормы депрессора [2, 14, 15].

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 VI 1966

ԽՏԱՑԱԾ ՄԻԱՄՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ՋՐԱԳՈՒՈՐՇԻԱՑՄԱՆ
ԴԻՄԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ԱՐԴՅՈՒՆԱՎԵՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տ. Վ. ՔՐՄՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յույց է տրված, որ խտացած միամոլեկուլային շերտի ջրագոլորշիացման դիմադրության r_j և արդյունավետության H կապը կարելի է արտահայտել համաձայն $H = \frac{r_j}{r_j + r_a}$ հավասարման, որտեղ r_a ջրի մակերեսի վրա մի քանի միլիմետր հաստությամբ օդի անշարժ շերտի դիմադրությունն է: Ենթադրվել է, որ բնական պայմաններում, անկախ գոլորշիացման բարդությունից, մակերեսից մի քանի միլիմետր հեռավորության վրա ջրի մոլեկուլների անցումն արտահայտվում է համաձայն Ֆիկի օրենքի: Օգտագործելով վերը բերված հավասարումը, ցույց է տրվել, որ լաբորատորիական պայմաններում միամոլեկուլային շերտի տեսակարար դիմադրության ուսումնասիրություններից ստացված արդյունքները կարելի է օգտագործել բնական պայմաններում արգելակիչների արդյունավետությունը որոշելու համար: Քննարկված են շերտերի կայունության և քամու արագության ազդեցության հարցերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst., 235, 119 (1943).
2. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Э. Б. Бохян, Т. Л. Арутюнян, Труды Государственного Гидрологического института (Ленинград), в печати.
3. Т. В. Крмоян, Э. Б. Бохян, А. А. Пашаян, Арм. хим. ж., в печати.
4. Н. И. Глазов, ЖФХ, 11, 484 (1938).
5. L. M. Fitzgerald, R. G. Vines, Australian J. Appl. Sec., 14, 340 (1963).
6. А. К. Ананян, Б. И. Бек-Мармарчев, В. Н. Жамагорцян, А. М. Мхитарян, Изв. АН АрмССР, техн. науки, 16, 117 (1963).
7. Water-Loss Investigations: Lake Hefner 1958; U. S. Department of the Interior Bureau of Reclamation, Denver, p. 31, 1959.
8. М. П. Тимофеев, Метереологический режим водоемов, Гидрометеониздат, Ленинград, 1963.

9. А. М. Мхитарян, Г. Г. Пахчанян, А. Г. Лазарян, Изв. АН АрмССР, физ.-мат. науки, 18, 50 (1965).
10. R. J. Archer, V. K. LaMer, J. Phys. Chem., 59, 200 (1955); Д. В. Петров, А. А. Трапезников, Г. И. Никитин, В. А. Огарев, ДАН СССР, 138, 1395 (1961).
11. V. K. LaMer, Chem. Engineering, 70, 213 (1963); Q. L. Florey, Progress in Bureau of Reclamation Evaporation Reduction Research, U. S. Department of Interior, Bureau of Reclamation, Denver, p. 28, 1966.
12. D. Dervichian, F. Lachamp, Bull. Soc. Chim. France, 1946, 486.
13. V. K. LaMer, Th. W. Healy, Nature, 201, 488 (1964).
14. А. А. Трапезников, Р. К. Аветисян, ДАН СССР, 158, 845 (1964).
15. Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 20, 1137 (1946).
16. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Э. Б. Бохян, Арм. хим. ж., 19, 10 (1966); Колл. ж., 28, 83 (1966); Труды Государственного Гидрологического института (Ленинград), в печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГИДРАТА ОКСИ НИКЕЛЯ

Л. Н. САГОЯН и С. А. АЛЕШКЕВИЧ

Измерены величины удельной электропроводности гидрата окиси никеля. Показано, что удельная электропроводность и энергия активации гидрата окиси никеля зависят от содержания в препарате „активного кислорода“; с его возрастанием удельная электропроводность увеличивается, а энергия активации уменьшается.

Выведены уравнения зависимости удельной электропроводности от температуры для гидрата окиси никеля с различным содержанием в нем „активного кислорода“.

В процессе зарядки окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора происходит окисление гидрата закиси никеля в гидрат окиси.

По мнению Кучинского и Эршлера [1], электропроводность у гидрата закиси никеля появляется в процессе зарядки после внедрения в его решетку „активного кислорода“, т. е. по мере перехода его в окисленное состояние. Авторы считают, что электропроводность гидрата окиси никеля (β -NiOOH) достаточно велика и поэтому сопротивление его не играет большой роли в процессе зарядки и разрядки. Луковцев [2] также придерживается того мнения, что электропроводность гидрата окиси никеля обуславливается стехиометрическим избытком кислорода. Вини-Джонс с сотрудниками [3] считают, что при зарядке $Ni(OH)_2$ переходит в β -NiOOH первоначально только на участках контакта активной массы с токоотводом. Затем β -NiOOH частично окисляется до Ni^{4+} (NiO_2) и только после этого процесс окисления постепенно распространяется по всей глубине активной массы, но гидрат окиси никеля приобретает проводящие свойства только в присутствии четырехвалентного никеля.

В литературе нет экспериментальных данных относительно величины электропроводности гидрата окиси никеля. В настоящей работе мы попытались в какой-то мере восполнить указанный пробел, определив удельную электропроводность β -NiOOH.

Гидрат окиси никеля (β -NiOOH) готовился электрохимическим способом. Для этого гидрат закиси никеля запрессовывался в ламели из никелевой перфорированной ленты и подвергался зарядке в электролите NaOH удельного веса 1,19. Количество электричества на зарядку было втрое больше теоретического, считая на реакцию $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$. Затем активная масса отмывалась в дистиллированной воде от щелочи, ионов NO_3^- и Na^+ и сушилась.

* Под термином „активный кислород“ подразумевается количество грамм-атомов кислорода, приходящееся на 1 грамм-атом никеля сверх того количества, которое содержится в NiO.

Подготовка образцов к исследованию и методика проведения эксперимента довольно подробно описаны в нашей предыдущей работе по определению удельной электропроводности гидрата закиси никеля [4]. Отличие заключается лишь в том, что на образцах из гидрата окиси никеля при напылении серебра не создавалось охранное кольцо. Регистрирующим прибором служил универсальный измерительный мост типа Е12—2.

Принимая во внимание теоретические разработки вышеприведенных исследователей, естественно было ожидать, что удельная электропроводность гидрата окиси никеля является функцией не только температуры, но и „активного кислорода“. В связи с этим,

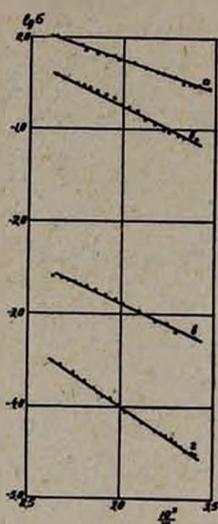


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от температуры для гидрата окиси никеля с различным содержанием „активного кислорода“: а — 7,5%, б — 5,28%, в — 3,66%, г — 2,85%.

для исследования нами были приготовлены образцы с различным его содержанием. (Количество „активного кислорода“ определялось по методике, приведенной в [5]). Для этого электрохимически полученная β -NiOOH с содержанием „активного кислорода“ 7,5% подвергалась искусственной саморазрядке кипячением в дистиллированной воде. После пяти часов кипячения содержание „активного кислорода“ упало до 5,28%, после кипячения в течение 24 часов — до 3,66% и после 3-х суток — до 2,85%.

График зависимости удельной электропроводности от температуры для гидрата окиси никеля с различным содержанием „активного кислорода“ приведен на рисунке.

Из графика видно, что зависимость удельной электропроводности от температуры представляет собой прямую линию, тангенс угла которой характеризует энергию активации (ширину запрещенной зоны). Увеличение содержания в препарате „активного кислорода“ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (наклон прямых к оси абсцисс уменьшается).

Энергия активации рассчитывалась по формуле [6]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

где ΔE — энергия активации (дж.), k — постоянная Больцмана ($1,3805 \cdot 10^{-23}$ дж/град.). T — абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$), σ_0 — удельная электропроводность при $T = \infty$ (сим/м).

Величины удельной электропроводности при температурах 298 и 378 $^{\circ}\text{K}$, вычисленные по тангенсу угла наклона, значения ширины запрещенной зоны и уравнения зависимости удельной электропроводности от температуры для каждого из образцов, характеризующихся

различным процентным содержанием „активного кислорода“, представлены в таблице.

Таблица

Содержание „активного кислорода“, %	Время кипения, в часах	Температура, °К	Уд. электропроводность, сим/м	Энергия активации, дж.	Уравнение зависимости уд. электропроводности от температуры
7,5	—	298	$3,10 \cdot 10^{-1}$	$0,43 \cdot 10^{-19}$	$\tau = 58,5 \cdot e^{-\frac{1,595 \cdot 10^3}{T}}$
		378	$1,00 \cdot 10^{-1}$		
5,28	5	298	$8,00 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \cdot 10^{-19}$	$\tau = 84,9 \cdot e^{-\frac{2,06 \cdot 10^3}{T}}$
		378	$3,84 \cdot 10^{-1}$		
3,66	24	298	$5,50 \cdot 10^{-4}$	$0,64 \cdot 10^{-19}$	$\tau = 1,24 \cdot e^{-\frac{2,33 \cdot 10^3}{T}}$
		378	$2,54 \cdot 10^{-3}$		
2,85	72	298	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$0,94 \cdot 10^{-19}$	$\tau = 2,4 \cdot e^{-\frac{3,40 \cdot 10^3}{T}}$
		378	$3,10 \cdot 10^{-4}$		

Как видно из рисунка и таблицы, удельная электропроводность и ширина запрещенной зоны для $\beta\text{-NiOOH}$ довольно сильно зависят от содержания в препарате „активного кислорода“, и с его понижением удельная электропроводность падает, а ширина запрещенной зоны увеличивается.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило 15 IX 1965

ՆԻԿԵԼԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ԷԼԵԿՏՐՈՎԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Ն. ՍԱՂՈՅԱՆ և Ս. Ա. ԱԼԵՇԿԵՎԻԶ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է նիկելի հիդրօքսիդի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը: Ցույց է տրված, որ նիկելի հիդրօքսիդի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և ակտիվացման էներգիան կախված են տրեպարատի մեջ պարունակվող «ակտիվ թթվածնի» քանակությունից: Պրեպարատում «ակտիվ թթվածնի» քանակության ավելանալու հետ աճում է տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը և նվազում ակտիվացման էներգիան: Դուրս են բերված ջերմաստիճանից տարբեր քանակությամբ «ակտիվ թթվածին» պարունակող նիկելի հիդրօքսիդի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության կախման հավասարումներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Кучинский, Б. В. Эршлер, ЖФХ, 20, 6 (1946).
2. П. Д. Луковцев, Труды 4-го совещания по электрохимии, АН СССР, Москва, 1959.

3. *J. W. Briggs, E. Jones, W. F. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc., 51, 1433 (1955); *E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc., 52, 1260 (1956); *G. W. Briggs, W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc., 52, 1272 (1956).
4. *Л. Н. Сагоян, С. А. Алешкевич*, Арм. хим. ж., 19, 834 (1966).
5. *Брауер*, Руководство по препаративной и неорганической химии. ИЛ, Москва (1956); *O. Glemser, J. Eitnerhand*, Z. anorg. Chem., 261, 26 (1950); *Е. М. Розенблюм, Р. В. Жарцова*, Аккумуляторы. Сб. работ НИИАИ, Москва, 1961.
6. *А. Ф. Иоффе*, Физика полупроводников. АН СССР, Москва—Ленинград, 1957.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИСТОЙ И ХЛОРНОЙ МЕДИ С БЕНЗОНИТРИЛОМ

О. А. ВАРТАПЕТЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН*

Спектр поглощения бензонитрила меняется в присутствии солей меди: Cu(I) и Cu(II) .

Была обнаружена полоса поглощения, характерная для Cu(II) в области длин волн $\lambda = 470\text{--}480$ м.мк. Она может быть отнесена к образованию комплекса CuCl_2 — бензонитрил.

В химии полимеров большое место отводится несовершенным комплексам, как инициаторам или катализаторам полимеризации. Например, комплекс ацетонитрила с хлористым цинком $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NCCH}_3$ (образуя свободные радикалы) инициирует полимеризацию нитрила [1]. В работе, выполненной недавно [2], приведены результаты изучения комплекса двухвалентного палладия с бензонитрилом: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ как катализатора при эмульсионной полимеризации виниловых производных (стирол, метилметакрилат и т. д.). Как известно, хлористая медь применяется в качестве катализатора при димеризации ацетилена [3].

С целью нахождения новых катализаторов нам показалось интересным рассмотреть возможности образования комплексов между нитрильной группой и солями одно- и двухвалентной меди.

По имеющимся у нас сведениям, координационному соединению ацетонитрила с нитратом Cu(I) ; $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}]^\circ$, которое выделяется в кристаллическом виде, посвящена только одна работа [4]. Это соединение в воздухе быстро разрушается в результате окисления Cu(I) . Согласно Моргану [4], хлористая медь также соединяется с ацетонитрилом, образуя соединение $\text{CuCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, неустойчивое на воздухе.

В настоящей работе спектрофотометрически изучено взаимодействие бензонитрила с солями меди (I). Обнаружено, что лишь в случае двухвалентной меди образуется устойчивое соединение.

Экспериментальная часть

Бензонитрил получен дегидратацией бензамида при помощи пятиоксида фосфора; вещество очищалось тремя последовательными пере-

* В экспериментальной работе принимала участие Дж. К. Саакян.

гонками в вакууме в присутствии небольшого количества агента дегидратации (например, P_2O_5). Чистый продукт получается в бесцветном виде, с коэффициентом преломления для желтой линии натрия, равным 1,528 при 21°C.

Хлористая медь получалась восстановлением хлорной меди ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) при нагревании с концентрированной HCl в присутствии медного порошка. Полученный продукт промывался двухпроцентной уксусной кислотой до полного обесцвечивания промывающей жидкости, затем безводным спиртом и эфиром. Полученный белый порошок медленно зеленеет при соприкосновении с воздухом, если в нем содержится незначительное количество воды.

Хлорная медь, использованная в настоящей работе, была абсолютно свободна от воды. (Соль, содержащая воду, не растворяется в бензонитриле). В виде коричневого порошка хлорная медь была получена дегидратацией дигидрата нагреванием в струе газообразного HCl , при 140—150°C.

Изучение растворов хлористой и хлорной меди в бензонитриле производилось спектрофотометрически в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Использовался электронный спектрофотометр СФ-4.

Растворы $Cu(I)$ (концентрация насыщения $\approx 0,2$ М $Cu(I)$), на воздухе медленно желтеют. Добавление восстановителя (медный порошок) обесцвечивает их, но через некоторое время растворы снова желтеют*.

Фотометрическое исследование производилось в атмосфере азота для исключения окисления $Cu(I)$. Растворы готовились в закрытом пространстве в атмосфере циркулирующего чистого азота и вливались в цилиндрические кюветы (с подвижными кварцевыми пластинками), которые герметически закрывались. Толщина кювета 1 см.

Хлорная медь растворяется в бензонитриле с большим трудом, и полученные растворы имеют золотистую окраску, которая со временем не меняется. В этом случае вышеупомянутые предосторожности не нужны. Для спектрофотометрических исследований использованы кюветы, имеющие форму параллелепипеда с расстоянием между кварцевыми стенками в 1 см.

Спектр поглощения раствора хлористой меди в бензонитриле. Кривые оптической плотности D , в зависимости от длины волны λ , приведены на рисунках 1, 2 и 3, соответственно для концентраций $Cu(I)$ 0,05 М, 0,1 М и 0,2 М.

Для установления изменений спектра во времени измерения поглощений повторялись через каждый час (кривые I, II, III, рис. 1, 2, 3). В растворе с концентрацией 0,2 М (которая соответствует насыщению) в течение измерений медленно образовывался осадок белых кристаллов однохлористой меди, что не дало возможности

* С течением времени эти растворы чернеют и становятся вязкими. Возможно, это явление связано с тримеризацией нитрила в присутствии $Cu(I)$.

проследить изменение спектра во времени. На каждом рисунке показана также кривая поглощения чистого бензонитрила.

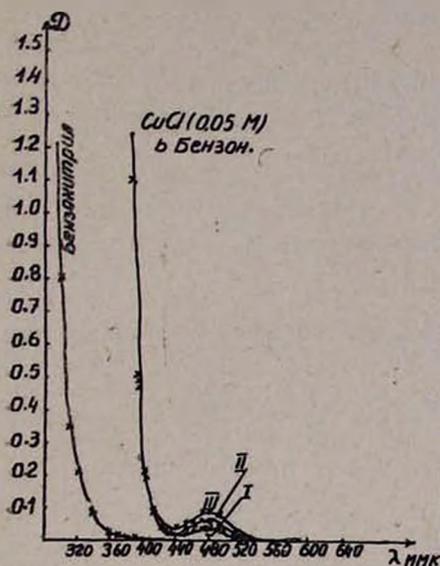


Рис. 1.

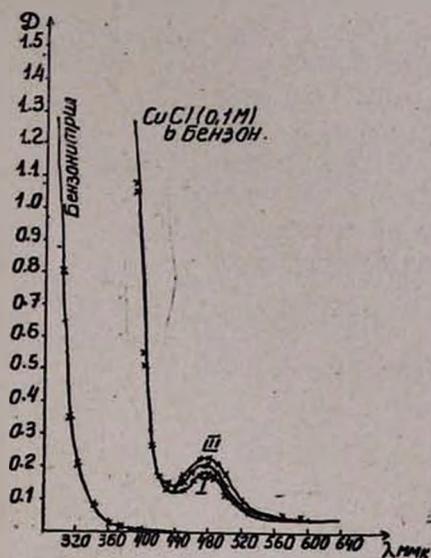


Рис. 2.

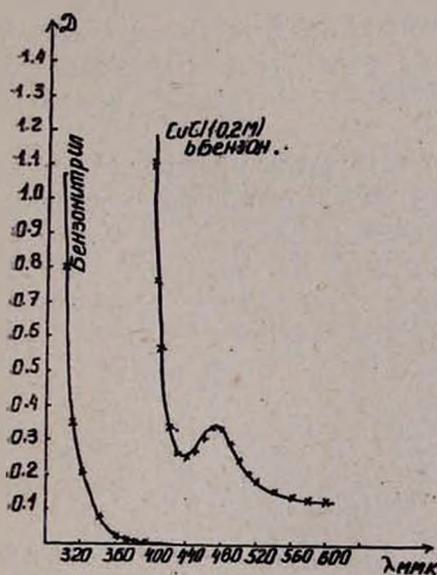


Рис. 3.

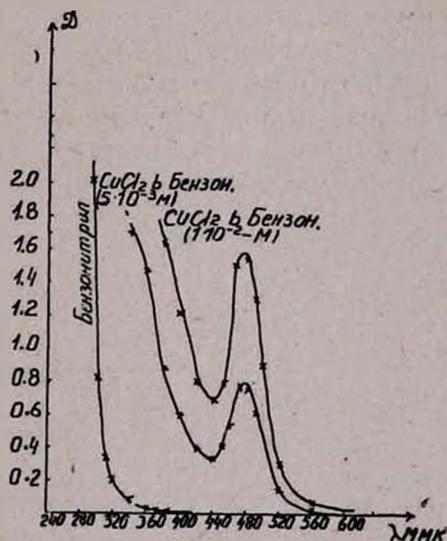


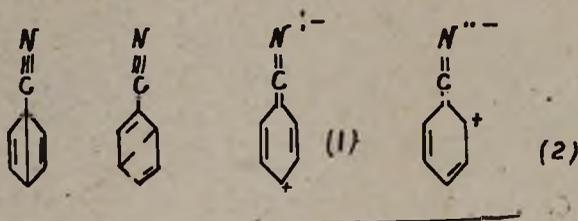
Рис. 4.

Спектр поглощения раствора хлорной меди в бензонитриле. Кривые оптической плотности D , в зависимости от длины волны λ , приведены на рисунке 4, соответственно для концентраций 0,005 М и 0,01 М $Cu(II)$. С течением времени спектры не меняются.

На всех кривых, приведенных в работе, можно заметить наличие одной полосы поглощения между $\lambda = 470$ мкм и 480 мкм. В случае Cu(I) оптическая плотность в максимуме поглощения увеличивается с течением времени, вероятно, в результате окисления одновалентной меди в двухвалентную (рис. 1 и 2). Максимум кривых на рисунке 4 (Cu(II)) выражен намного ярче и не меняется по величине (во времени).

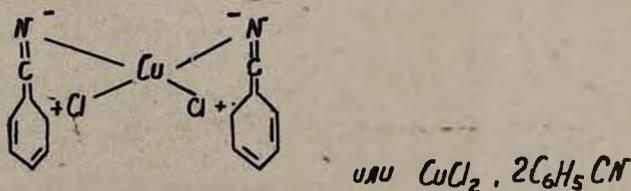
Модификация спектра поглощения бензонитрила и наличие в области 470—480 мкм полосы сильного поглощения в присутствии Cu(II) может происходить из-за образования определенного соединения бензонитрила и хлорной меди.

Для бензонитрила: $\text{NC} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ принимают следующие резонансные формулы Полинга [5].



Свободные парные электроны атома азота (донор) захватываются ионами меди (акцептор), и образованная связь довольно стабильна для осуществления характеристического электронного перехода в области 470—480 мкм (видимый спектр).

Принимая, что донор-азот несет отрицательный заряд (формула (2)), а медь — положительный двухвалентный ион, можно написать формулу комплексного соединения в виде



согласно четырехкоординационной связи меди и аналогично комплексному соединению палладия (II) [6]: $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$.

Обсуждение результатов

В наших условиях соединение одновалентной меди с бензонитрилом невозможно было изучить, т. к. мы не смогли избежать окисления Cu(I) в Cu(II).

Соединение бензонитрила и хлорной меди было идентифицировано при помощи явно выраженной полосы поглощения в области 470—480 мкм.

Полагаем, что комплексное соединение имеет состав: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$. Поскольку полоса поглощения в области 470—480 мкм является специфической для бензонитрила с Cu(II) , то это может иметь аналитическое применение. Аналогичный эксперимент, проделанный нами в ацетонитриле, показал, что в этом случае раствор поглощает в видимой и ультрафиолетовой областях спектра без максимума поглощения.

Вероятно, сопряжение ароматического ядра с нитрильной связью облегчает смещение электронов в сторону акцептора, и это вызывает характерную для соединения бензонитрила с CuCl_2 полосу поглощения, которая отсутствует в случае ацетонитрила.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 31 I 1966:

ՄԻԱՎԱԼԵՆՏ ԵՎ ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԲՆԵՋՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱՅՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Օ. Հ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նիտրիլները և Cu(I) և Cu(II) -ի կոմպլեքսները շատ քիչ են ուսումնասիրված: Կլանման սպեկտրաֆոտոմետրիայի միջոցով մեզ հաջողվել է հայտնաբերել Cu(II) -ի քլորիդի և բենզոնիտրիլի մի կոմպլեքս միացություն, որի կլանման առավելագույնը գտնվում է $\lambda = 470-480$ մմլ ալիքային երկարության տիրույթում:

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ չափման միջոցով բենզոնիտրիլի մեջ հնարավոր է հայտնաբերել մինչև $1/2$ մգ Cu(II)/լ :

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Исаков, Э. В. Звонкова, ДАН СССР, 145, 801 (1962).
2. R. S. Berger, E. A. Youngman, J. Pol. Sci., 2, 357 (1964).
3. О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1626 (1948).
4. Н. Н. Morgan, J. Chem. Soc., 23, 2901 (1923).
5. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la Chimie Organique, Masson et Cie, Paris, 1952.
6. M. S. Karasch, R. S. Seyler, Franck R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 60, 882 (1938).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.16+546.33+546.34+549.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
 СОДЕРЖАЩИХ Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

III. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, Р. С. ЕДОЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 . Показано, что диаграмма плавкости представляет бинарную систему с простой эвтектикой при 67,8°/о моль Li_3AlF_6 .

Использование литиевых соединений для интенсификации процесса электролитического получения алюминия перспективно. Однако, литературные данные не дают полного представления о диаграмме состояния и составах существующих фаз.

В известных работах, относящихся к указанной системе, имеются противоречивые данные. Так, Дросбах [1], исследовавший систему Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 термическим методом, считает, что при кристаллизации расплавов, содержащих от 0 до 100°/о Li_3AlF_6 , образуется непрерывный ряд твердых растворов с малым интервалом начала и конца кристаллизации, равным 10—15°С, а Петров [2], изучая ту же систему термическим и кристаллооптическим методами, получил диаграмму, изображающую систему с простой эвтектикой при содержании 62°/о (вес.) Li_3AlF_6 . Кроме этих данных известно, что в природе встречается минерал, представляющий собой соединение состава 50°/о (мол.) Na_3AlF_6 и 50°/о (мол.) Li_3AlF_6 ($\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$), названный криолитионитом, рентгенографическое изучение которого было проведено Мензером [3]. Белецким и Саксоновым [4] было произведено рентгенографическое исследование сплавов данной системы. Было показано, что в системе Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 существуют три химических соединения. Первое из них образуется примерно при 30°/о (вес.) литиевого криолита, что соответствует формуле $\text{Na}_6\text{Li}_3\text{Al}_3\text{F}_{18}$. С увеличением в сплаве количества Li_3AlF_6 образуется второе соединение, состав которого отвечает формуле $\text{Na}_3\text{Li}_6\text{Al}_3\text{F}_{18}$. Дальнейшее увеличение количества Li_3AlF_6 (до 80 вес. °/о) приводит к образованию еще одного соединения, отвечающего формуле $\text{Li}_{13}\text{Na}_3\text{Al}_6\text{F}_{36}$.

Таким образом, ознакомление с литературными данными показало, что в настоящее время отсутствует ясное представление о диаграмме плавкости вышеуказанной системы, точное знание которой необходимо для построения диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 — K_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 были синтезированы натриевый и литиевый криолиты путем расплав-

ления в платиновом тигле смесей $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ и $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ в эквивалентных соотношениях. После их получения отбиралась средняя проба для анализа, результаты которого приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %	Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
Na	32,85	31,20	Li	12,9	13,0
Al	12,85	13,80	Al	16,6	16,5
F	54,30	54,11	F	70,3	69,3

Состав полученных продуктов близок к расчетным значениям. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов. Термограммы записывались на саморегистрирующем пирометре Курнакова при помощи платина-платинородиевой термодпары. В качестве эталона использовалась прокаленная окись алюминия. Вследствие сильной химической агрессивности продуктов запись термограмм проводилась в платиновом тигле. Термодпара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений KNO_3 , CdCl_2 , KCl или NaCl и K_2SO_4 .

После кристаллизаций некоторые образцы подвергались химическому анализу. Так как улетучивание не превышало 1—1,5%, можно считать, что полученные сплавы по составу практически не отличаются от исходных смесей.

Для построения диаграммы плавкости исследуемой системы было произведено детальное исследование 29 образцов (табл. 2), содержащих от 100% Li_3AlF_6 до 100% Na_3AlF_6 . По результатам термографических и кристаллооптических исследований была построена диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

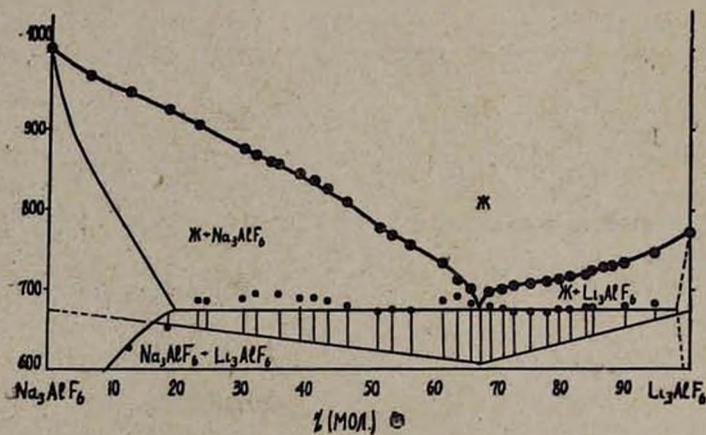
Как видно из рисунка 1, диаграмма плавкости представляет собой бинарную систему с простой эвтектикой при 67,8% (мол.) Li_3AlF_6 . Кристаллооптические данные, приведенные в таблице 3 и на рисунках 2 и 3, подтверждают, что система $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ имеет простой эвтектический характер.

Таблица 2

№№ п/п	Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты		
	Na_3AlF_6	Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	Li_3AlF_6	t_1	t_2	t_3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	100	0	100	0	1000		
2	95	5	99,62	6,38	981		
3	90	10	87,41	12,59	962		
3	85	15	31,39	18,61	940		
5	80	20	75,53	24,47	910	682	575.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
6	75	25	69,82	30,18	890	695	543
7	73	27	67,61	32,39	870	695	578
8	70	30	64,29	35,71	860	695	533
9	67	33	61,02	38,98	845	697	533
10	65	35	58,88	41,12	835	693	515
11	63	37	56,78	43,22	825	683	510
12	60	47	53,64	46,36	807	680	513
13	55	45	48,53	51,47	788	682	
14	50	50	43,54	56,46	752	670	
15	45	55	38,68	61,32	734	677	
16	40	60	33,95	66,05	713	689	
17	37	63	31,17	68,83	710	690	
18	35	65	29,34	70,66	706	680	
19	33	67	27,53	72,47	704	670	587
20	30	70	24,84	75,16	700	670	587
21	27	73	22,18	77,82	710	662	575
22	25	75	20,45	79,55	716	670	585
23	23	77	18,72	81,28	720	675	590
24	20	80	16,16	83,84	725	670	582
25	17	83	13,63	86,37	725	680	585
26	15	85	11,97	88,03	—	680	582
27	13	87	10,27	89,73	730	680	582
28	7	93	5,48	91,12	743	685	585
29	0	100	0,00	100	770	—	—

Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Na₃AlF₆-Li₃AlF₆.

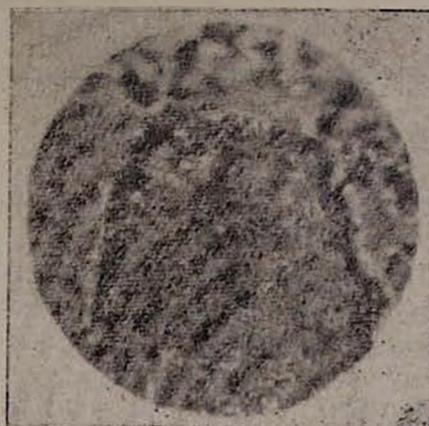
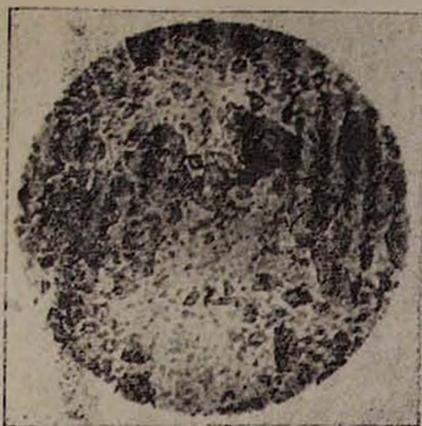


Рис. 2. Микрофотография сплава состава Na_3AlF_6 —11,97% (мол.) и 88,03% (мол.) Li_3AlF_6 . Увеличено в 225 раз.

Рис. 3. Микрофотография сплава состава 24,84% (мол.) Na_3AlF_6 и 75,16% (мол.) Li_3AlF_6 . Увеличено в 672 раза*.

Таблица 3

Сплав в вес. %	Кристаллооптическая характеристика сплава
1. 95% Na_3AlF_6 + 5% Li_3AlF_6	<p>В основном неправильные и округлые кристаллы натриевого криолита. У многих кристаллов заметно слабое дву- преломление и полисинтетические двойники. Между отдельными кристаллами криолита тонкодисперсные переплетения двух фаз, близкие по структуре к эвтектике. На многих кристаллах криолита включения высокосветопреломляющей фазы.</p>
2. 70% Na_3AlF_6 + 30% Li_3AlF_6	<p>Значительно больше агрегаций, близких к эвтектике.</p>
3. 45% Na_3AlF_6 + 55% Li_3AlF_6	<p>В основном с микроэвтектической структурой. Первичные округлые кристаллы натриевого криолита и вокруг них эвтектика. Большинство агрегаций и кристаллов натриевого криолита покрыто высокосветопреломляющими кристаллами размером до 2—3 μ.</p>
4. 30% Na_3AlF_6 + 70% Li_3AlF_6	<p>Агрегации в основном с микроэвтектической структурой. Незначительное количество среди этих агрегаций занимают округлые первичные выделения, близкие к натриевому криолиту. Большая часть агрегаций покрыта высокосветопреломляющими кристаллами. Отдельные октаэдры.</p>
5. 15% Na_3AlF_6 + 85% Li_3AlF_6	<p>Li_3AlF_6 в основном в виде слабодву- преломляющих кристаллов. Часть из них с полисинтетическими двойниками. Незначительное количество агрегаций с эвтектической структурой. Многие кристаллы литиевого криолита покрыты мелкими высокопреломляющими кристаллами (1—2%) октаэдров, похожими на (γ-Al_2O_3).</p>

Кристаллооптические исследования проведены Ю. П. Павловым (ВАМИ).

Обсуждение результатов

Данные термического и кристаллооптического анализов показали, что система содержит простую эвтектику при температуре 680°C и 67,8% моль Li_3AlF_6 . Следовательно, данные Дросбах [1], указывающие на образование непрерывного ряда твердых растворов, неточны. Полученные нами данные по части ликвидуса хорошо согласуются с данными Петрова [2]. Относительно „криолит-нонита“, а также соединений $\text{Na}_6\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{18}$, $\text{Li}_6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_{18}$ и $\text{Na}_3\text{Li}_{15}\text{Al}_6\text{F}_{36}$, образование которых было показано при рентгенографическом исследовании системы Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 , можно сказать, что образование этих соединений из расплавов не происходит. Однако, это не исключает возможность их образования; так, можно предположить, что указанные соединения образуются при охлаждении сплавов ниже 680°C , т. е. данные соединения образуются в результате взаимодействия исходных компонентов в твердом состоянии. Правда, нами не производилось исследование образцов в твердом состоянии, однако можно указать на наличие ряда эффектов ниже линии ликвидуса, указывающее на возможное взаимодействие в твердом состоянии.

Ереванский научно-исследовательский институт
Госхимкомитета СССР

Поступило 17 XII 1965.

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ-ԳԻՄՈՒԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ

III. Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 ՄԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵԴՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարվել է Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 սիստեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ հալման դիագրամը 67,8% մոլ Li_3AlF_6 պարունակության դեպքում ներկայացնում է պարզ էվտեկտիկալով բինար սիստեմ:

Կրիտիկո-իննիտը ($\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$), որպես հալտնի միներալ, հալման դիագրամի վրա հանդես չի գալիս: Հավանական է, որ վերջինս առաջանում է էվտեկտիկական կետից ցածր ջերմաստիճանում, պինդ ֆազում:

Այդ ենթադրությունը հաստատվում է թերմոգրամների վրա 680° -ից ցածր թերմիկ էֆեկտներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 42, 65 (1936).
2. В. И. Петров, „Исследование важнейших физико-химических свойств нового электролита для алюминиевой ванны на основе частичной замены натриевого криолита литиевым“. Диссертация, ВАМИ, Ленинград, 1954.
3. С. Menzer, Z. Kristallogr., 75, 265 (1930).
4. М. В. Белецкий, Ю. Г. Саксонов, ЖНХ, 2, 414 (1957).

НОВЫЙ МЕТОД СОВМЕСТНОГО МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, А. А. КОЧАРЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Разработан новый, простой метод совместного микроопределения углерода, водорода и серы. Окислы серы поглощают вне трубки для сжигания продуктом термического разложения перманганата калия при 400—450°. Углерод и водород определяют обычным — весовым способом, а серу — объемным способом, в присутствии смешанного индикатора (торона и метилового синего), титруют водным раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Абсолютная точность определения углерода, водорода и серы $\pm 0,3\%$.

В предыдущих работах [1] по определению хлора, брома, йода, фтора, фосфора, серы и кремния в органических соединениях вещества в запаянных стеклянных трубках количественно окисляли в присутствии перманганата калия при 300—500° в течение одного часа. Содержимое трубки количественно переносили в конические колбы емкостью 150 мл. При дальнейшей обработке в растворе получали вышеуказанные элементы (за исключением кремния) в ионном состоянии, которые определяли объемным или весовым способом.

Наши дальнейшие исследования [2] показали, что продукт термического разложения перманганата калия является не только катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем. Продукт термического разложения перманганата калия при 400—450° количественно поглощает галогены и кислотные окислы. Это дало нам возможность при определении углерода и водорода в органических соединениях поглощать в трубке сжигания вышеуказанные элементы и их соединения.

Целью настоящей работы являлось использование продукта термического разложения перманганата калия, как поглотителя окислов серы, при совместном определении углерода, водорода и серы в органических соединениях. Для этого органические соединения в кварцевой пробирке, в кварцевой „пустой“ трубке сжигают в токе кислорода. Носовая часть трубки со шлифом соединена с аппаратом для поглощения окислов серы, наполненным продуктом термического разложения перманганата калия. К этому аппарату последовательно присоединены аппараты для поглощения воды и двуокиси углерода. Углерод и водород определяют обычным — весовым способом. Серу определяют объемным способом.

Вещество	Навеска в мг	вычис-
		лено
$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	3,888 3,600	41,57
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	3,210 3,663	45,79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OSO}_2\text{—}$  $\text{—SO}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	3,340 3,670	54,54
$(\text{CH}_2)_2\left(\text{S} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}\right)_2 \cdot 2\text{HCl}$	3,040 3,930	19,12
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	2,430 2,710	15,80
$\text{CH—CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ \parallel $\text{CH—CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	3,260 2,682	18,97
$\text{CH}_3\text{—CH=C—CH}_3$ $\mid \qquad \qquad \mid$ $\text{SO}_2\text{Cl} \qquad \text{CH}_3 \text{ SO}_2\text{Cl}$	3,320 3,610	22,47

Таблица

С в %		Н в %			S в %		
найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
41,67	+0,10	4,04	4,30	+0,26	18,53	18,33	-0,15
41,60	+0,03		4,19	+0,15		18,44	-0,03
45,78	-0,01	4,45	4,42	-0,03	20,36	20,30	-0,08
45,81	+0,02		4,71	+0,26		20,09	-0,29
54,70	+0,16	5,02	5,09	+0,07	16,18	16,35	+0,17
54,76	+0,22		5,26	+0,24		15,91	-0,27
19,37	+0,25	4,76	4,74	-0,02	25,48	25,30	-0,19
19,07	-0,05		4,58	-0,18		25,19	-0,29
16,06	+0,26	5,33	5,47	+0,14	42,10	41,86	-0,24
16,10	+0,30		5,60	+0,27		41,97	-0,13
18,84	-0,13	2,37	2,65	+0,28	25,29	25,12	-0,17
18,99	+0,02		2,46	+0,09		25,39	+0,10
22,66	+0,19	2,99	3,05	+0,06	23,97	23,69	-0,28
22,43	-0,04		3,10	-0,11		23,85	-0,12

Экспериментальная часть

Приготовление поглотителя серы. Поглотитель серы готовят как описано ранее [3]. Аппарат для поглощения наполняют продуктом термического разложения перманганата калия, осажденного на кварце (длина слоя 60 мм, вес 3—4,5 г).

Выполнение анализа. Сожжение органических веществ, содержащих серу, ведут как уже описано [3]. Навеска вещества 2,5—4 мг. Аппарат для поглощения окислов серы нагревают при 400—450°, а окислительную зону трубки сожжения — при 850—900°; скорость тока кислорода 7—9 мл/мин, продолжительность сожжения 10 мин. После окончания сожжения отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода. Из под аппарата для поглощения окислов серы устраняют электропечь. Углерод и водород определяют весовым способом; продолжительность определения углерода и водорода 35—40 минут.

Аппарат для поглощения окислов серы после охлаждения отделяют от трубки для сожжения, и его содержимое переносят в химические стаканы или в коническую колбу емкостью 100—150 мл. Аппарат два-три раза промывают 2—3 мл дистиллированной воды, потом прибавляют к смеси еще 10—15 мл дистиллированной воды, фильтруют, фильтрат собирают в конические колбы емкостью 100—150 мл, осадок тщательно промывают дистиллированной водой, и промывные воды собирают в ту же коническую колбу. Если фильтрат получается окрашенный, то раствор нагревают и приливают 0,5 мл 30—35%-ной уксусной кислоты и 0,5 мл 30%-ного водного раствора перекиси водорода. Продолжают нагревание до обесцвечивания раствора, упаривают до 5—10 мл. После охлаждения колбы в раствор прибавляют 20 мл 96%-ного этилового спирта, 2—3 мл 30—35%-ной уксусной кислоты, 4 капли 0,2%-ного раствора торона и 4 капли 0,012%-ного раствора метилового синего.

Светло-зеленый раствор титруют 0,02 н. водным раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ до появления розового оттенка.

Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VIII 1965

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԵԱՇՆԻ, ՋՐԱՇՆԻ ԵՎ ԾԾԱԲԻ
ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՐՈՇՄԱՆ ՆՈՐ ՄԵԹՈՒ

Ա. Ա. ԱՔՐԱՀԱՄԵԱՆ, Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ Ե Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Մշակված է ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի համատեղ միկրոորոշման նոր,
պարզեցրած եղանակ: Ծծմբի օքսիդները կանոնաբար են այլման խողովակից

դուրս 400—450°-ում, կալիումի պերմանգանատի շերտալին քայքայման պրոդուկտով: Ածխածինը և ջրածինը որոշում են սովորական՝ կշռալին, իսկ ծծումբը՝ ծավալալին եղանակով: Ծծումբը SO_4^{2-} իոնի տեսքով խառը ինդիկատորի (տորոն-մեթիլենալին կապույտ) ներկայութեամբ տիտրվում է $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -ի ջրալին լուծույթով:

Ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի որոշման բացարձակ ճշտութիւնը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ա. Ա. Աբրամյան, Ք. Ս. Տարկեսյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 341 (1959); 14, 35 (1961); 15, 127 (1962); Ա. Ա. Աբրամյան, Տ. Մ. Ատաշյան, Մ. Ա. Բալյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 343 (1960); Ա. Ա. Աբրամյան, Ք. Ս. Տարկեսյան, Մ. Ա. Բալյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 561 (1961); Ա. Ա. Աբրամյան, Տ. Մ. Ատաշյան, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 441 (1961).
2. Ա. Ա. Աբրամյան, Ք. Ա. Մեգրոյան, Ա. Ա. Կոչարյան, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
3. Ա. Ա. Աբրամյան, Ք. Ա. Մեգրոյան, Ք. Ս. Տարկեսյան, Ք. Ա. Գալստյան, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГАЛОГЕНОВ (ХЛОРА, БРОМА И ИОДА) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, Р. А. МЕГРОЯН и А. А. КОЧАРЯН

Разработан новый способ совместного микроопределения углерода, водорода и галогенов в органических соединениях. Галогены и галогеноводороды поглощают вне трубки сжигания продуктом термического разложения перманганата калия при 400—450°. Углерод и водород определяют обычным весовым способом, а галогены — объемным. Хлор и бром определяют меркуриметрически, а йод — аргентометрическим способом.

Абсолютная точность определения углерода, водорода и галогенов $\pm 0,3\%$.

Нами было показано [1], что продукт термического разложения перманганата калия является не только катализатором сжигания, но и универсальным поглотителем при определении углерода и водорода в органических соединениях. Эта работа дала нам возможность разработать новые методы совместного микроопределения углерода, водорода и фтора [2], углерода, водорода и серы [3] в органических соединениях.

Данная работа посвящена совместному определению углерода, водорода и галогенов в органических соединениях. Продукт термического разложения перманганата калия, осажденный на кварце, вне трубки сжигания в особом поглотительном аппарате, который присоединен к носовой части трубки, при 400—450° количественно поглощает галогены и галогеноводороды, что дает возможность определять углерод и водород обычным — весовым, а поглощенные галогены объемным способом.

Экспериментальная часть

Поглотитель галогенов готовят как уже было описано нами [2]. В носовой части поглотительного аппарата помещают предварительно прокаленный асбест, потом слой (60—80 мм) поглотителя галогенов. Сжигание органических веществ, содержащих галогены, ведут так, как описано в работах [2, 3].

Для определения галогенов поглотитель из поглотительного аппарата переносят в конические колбы. Дальнейшую переработку поглотителя, фильтрацию, промывание ведут как описано в [3]. Фильтрат собирают в конические колбы емкостью 100—150 мл. Расход

Таблица

Вещество	Навеска в мг	С в %			Н в %			Галогены в %		
		вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница	вычислено	найдено	разница
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ClCH ₂ COOH	3,080		25,31	-0,08		3,18	+0,10		37,42	-0,14
	3,700	25,39	25,23	-0,16	3,08	2,93	-0,15	37,56	37,62	+0,06
	3,520		25,64	+0,25		3,27	+0,19		37,50	-0,06
C ₆ H ₄ Cl ₂	3,157		49,28	+0,28		2,93	+0,21		47,99	-0,29
	3,500	49,00	49,00	0,00	2,72	3,01	+0,29	48,28	48,26	-0,02
	4,360		49,30	+0,30		3,00	+0,28		48,05	-0,23
C ₆ Cl ₆	3,250		25,42	+0,16		0,10	+0,10		74,72	-0,02
	3,525	25,26	25,12	-0,14		—	—	74,74	74,86	+0,12
	3,310		25,24	-0,02		—	—		74,65	-0,09
(NH ₂ C ₆ H ₄) ₂ ·2HCl	3,220		56,14	+0,15		5,62	+0,18		27,69	+0,07
	2,850	55,99	55,68	-0,31	5,44	5,42	-0,02	27,62	27,47	-0,15
	3,140		56,24	+0,25		5,70	+0,26		27,67	+0,05
CH ₂ ClCFCICOOH·C ₆ H ₅ NH ₂ %Cl = 27,95	3,020		42,44	-0,08		3,96	+0,03		28,08	+0,13
	3,000	42,52	42,72	+0,20	3,93	3,77	-0,16	27,95	28,25	+0,30
	3,815		42,58	+0,06		3,65	+0,28		28,15	+0,20
C ₆ H ₅ NHNH ₂ ·HCl	3,230		50,00	+0,18		5,98	-0,25		24,69	-0,13
	3,812	49,82	49,54	-0,28	6,23	6,50	+0,27	24,56	24,35	-0,21
	3,548		49,70	-0,12		6,20	-0,03		24,52	-0,04
[-CH ₂ SC(=NH)NH ₂] ₂ ·2HCl	3,520		19,36	+0,24		4,64	-0,12		28,01	-0,28
	3,120	19,12	19,43	+0,31	4,76	4,67	-0,09	28,29	28,40	+0,11
	3,190		19,35	+0,23		4,80	+0,04		28,02	-0,27
CCl ₄	2,260		7,73	-0,07		—	—		91,85	-0,35
	2,790	7,80	7,81	+0,01	—	0,15	+0,15	92,20	91,90	-0,30
	3,630		8,10	+0,30		0,10	+0,10		92,00	-0,20

1	2	3	4
$\text{CH}_2=\text{CHPOCl}_2$	3,270	16,55	16,67
	4,890		16,73
	3,400		16,61
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	3,310	41,79	42,01
	2,858		41,97
	3,020		42,00
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	2,920	45,86	45,76
	3,160		45,82
	3,470		46,00
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$	3,550	37,35	37,25
	3,920		37,59
	3,640		37,45
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ J	4,020	35,14	35,28
	3,630		35,47
	3,770		34,93

Продолжение таблицы

5	6	7	8	9	10	11
+0,12	2,07	2,20	+0,13	48,96	48,62	-0,34
+0,18		2,30	+0,23		48,70	-0,26
+0,06		2,23	+0,16		49,24	+0,28
+0,22	2,48	2,46	-0,02	39,80	39,91	+0,11
+0,12		2,38	-0,10		39,97	+0,17
+0,21		2,50	+0,02		39,72	-0,08
-0,10	3,18	3,44	+0,26	50,95	50,83	-0,12
-0,04		3,43	+0,25		51,10	+0,15
+0,14		3,40	+0,22		51,23	+0,28
-0,10	7,78	8,08	+0,30	49,41	49,10	-0,31
+0,24		7,76	-0,02		49,54	+0,13
+0,10		7,93	+0,15		49,30	-0,11
+0,14	5,85	5,98	+0,13	53,13	53,27	+0,14
+0,33		6,09	+0,24		52,82	-0,31
-0,21		6,08	+0,23		53,40	+0,27

дистиллированной воды стараются производить так, чтобы в конической колбе объем раствора составлял 30—40 мл (при получении большего объема раствор выпаривают до достижения указанного).

При определении хлора и брома для получения кислой среды прибавляют 1—1,5 мл 0,5 н. азотной кислоты, нагревают до кипения, для освобождения от следов перманганата калия прибавляют несколько капель пергидроля, продолжают кипячение до полного разложения перекиси водорода. После охлаждения раствора прибавляют 5—6 капель 1%-ного спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют 0,01—0,02 н. раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

При определении йода поглотитель обрабатывают дистиллированной водой, фильтруют, к фильтрату прибавляют 30—40 мг Na_2SO_4 (если раствор получается окрашенный, прибавляют 0,5 мл 10%-ной CH_3COOH , 1—2 капли 3%-ной перекиси водорода, нагревают до обесцвечивания раствора. Продолжают кипячение до полного разложения перекиси водорода). После охлаждения раствор в присутствии фенолфталеина нейтрализуют 10%-ным раствором уксусной кислоты и для получения кислой среды добавляют еще 0,5 мл того же раствора, потом прибавляют одну каплю 0,5%-ного раствора эозина (индикатор) и титруют 0,01—0,02 н. раствором нитрата серебра.

Результаты анализов некоторых галогенсодержащих органических веществ приведены в таблице.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 X 1965

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԱԾԽԱԾՆԻ, ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ՀԱՆՈԳԵՆՆԵՐԻ
(ՔՂՈՐ, ԲՐՈՄ, ՅՈԿ) ՀԱՄԱՏԵՎ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄ

Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ և Ա. Ա. ՔՈՉԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրվում է ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների համատեղ միկրո-որոշման նոր եղանակ: Կվարցի վրա նստեցրած կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման արդյունքը այրման խողովակից դուրս, այրման խողովակի քթամասին միացած հատուկ կլանող ապարատում 400—450°-ում քանակապես կլանելով հալոգենները և նրանց ջրածնային միացությունները, հնարավորություն է տալիս ածխածինը և ջրածինը որոշել սովորական կշռային եղանակով, իսկ կլանված հալոգենները՝ ծավալային եղանակով: Դրոբը և բրոմը որոշվում են մերկուրիմետրիկ, իսկ յոդը՝ արգենտամետրիկ եղանակով: Ածխածնի, ջրածնի և հալոգենների որոշման բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Р. С. Саркисян, Р. А. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966).
3. А. А. Абрамян, А. А. Кочарян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 25 (1967).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.29+547.31

РЕАКЦИИ КАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ

VI. О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ ВТОРОЙ СТАДИИ НА
 ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ
 МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

М. Б. ОРДЯН и Я. Т. ЭЙДУС

При исследовании влияния условий второй стадии на гидрокарбметоксилирование пентена-1 и отчасти циклогексена муравьиной кислотой в условиях сернокислотного катализа найдено, что повышение температуры реакции во второй стадии и относительного количества метанола способствует повышению выхода сложных эфиров за счет карбоновых кислот.

Сложные эфиры образуются как из ацилий-ионов и спирта, так и этерификацией свободных карбоновых кислот, которые в основном образуются в первой стадии из ацилий-ионов и воды, содержащейся в серной и муравьиной кислотах.

Ранее, при исследовании реакций гидрокарбалкоксилирования олефинов муравьиной кислотой в условиях сернокислотного катализа, изучалось влияние на процесс преимущественно условий проведения первой стадии, в которой из олефина, муравьиной и серной кислот образуются ацилий-ионы [1—3].

В настоящей работе ставилось целью исследование зависимости процесса от условий второй стадии, т. е. взаимодействия реакционной массы, полученной в первой стадии, с метанолом и далее с водой: от температуры, при которой добавляют метанол, от относительных количеств метанола и воды, от длительности выдержки реакционной массы перед добавлением метанола. Эти закономерности исследованы на примере реакций пентена-1 и отчасти циклогексена [1, 2].

Найдено, что повышение температуры реакции во второй стадии при добавлении метанола в интервале 40—70° способствует значительному повышению выхода сложных эфиров (B_3) и понижению выхода свободных карбоновых кислот (B_1) без существенного изменения суммарного выхода эфиров и кислот (B_2) и состава продуктов реакции. Это дает основание для предположения, что во второй стадии процесса наряду с образованием сложных эфиров из ацилий-ионов и метанола происходит также этерификация свободных карбоновых кислот в метиловые эфиры, которой способствует, по-видимому, повышение температуры реакции во второй стадии.

Увеличение относительного количества прибавляемого метанола также приводит к повышению V_2 и соответствующему уменьшению V_k , что также обусловлено образованием сложных эфиров из карбоновых кислот и метанола во второй стадии. Обратная реакция — гидролиз метиловых эфиров — не наблюдалась при разбавлении реакционной смеси второй стадии большим избытком воды. С возрастанием длительности выдержки реакционной массы перед второй стадией V_k не меняется. При этом, однако, растет V_2 , что указывает на то, что образование ацилий-ионов происходит не мгновенно и требует определенного времени.

Экспериментальная часть

Методики получения исходных пентена-1 и циклогексена и проведения реакций их гидрокарбметоксилирования муравьиной кислотой и метанолом в условиях сернокислотного катализа описаны ранее [1—3].

Полученные смеси метиловых эфиров карбоновых кислот анализированы при помощи газожидкостной хроматографии [4].

В работе в качестве стандартных приняты следующие условия: для первой стадии — серная кислота 98,7%, муравьиная кислота 98%, температура реакции 3°, объемная скорость добавления олефина 0,5 моля/час, молярное отношение $H_2SO_4 : HCOOH : \text{олефин} = 8 : 2 : 1$, для второй стадии — безводный метанол добавляли на следующий день (после проведения первой стадии) при 70°, после остывания смеси прибавляли лед и воду. Молярные отношения метанол : лед : вода : олефин = 7,5 : 17 : 67 : 1. Обычно реакционную смесь от первой стадии делили на несколько равных частей (результат превращения 0,5 моля олефина в каждой части), с которыми далее варьировали одно из условий во второй стадии, причем остальные условия оставались стандартными.

Полученные результаты приведены в таблицах 1—4. Опыты с общей первой стадией обозначены одной цифрой, но разными буквенными индексами.

Влияние температуры реакции во второй стадии при добавлении метанола к реакционной смеси, полученной в первой стадии, исследовано в интервале 40—70° реакции с пентанолом-1 и 40—60° — с циклогексеном (табл. 1). Повышение температуры приводило к возрастанию V_2 в 1,2—1,7 и понижению V_k в 1,7—2,4 раза. Значение V_2 не менялось и составляло 86—89% от исходного олефина. Для определения состава смесей карбоновых кислот в некоторых опытах их переводили в метиловые эфиры кипячением с десятикратным избытком метанола в присутствии *m*-толуолсульфокислоты и далее анализировали при помощи газожидкостной хроматографии как обычно. Состав смесей кислот соответствовал в основном составу смесей метиловых эфиров, полученных непосредственно гидрокарбметоксилиро-

Таблица 1

Влияние температуры во второй стадии (при добавлении метанола)
на реакцию гидрокарбметоксилирования

№№ опыта	Исходный олефин	Температура реакции во 2-ой стадии, °С	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты		
			сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	с атомом углерода		высших кислот
						четвертичным	третичным	
1а	пентен-1	40	41,0	47,0	88,0	45 ¹	31 ²	24
1б	то же	70	70,4	19,4	89,8	44 ¹	31 ²	25
2а	циклогексен ³	40	61,7	24,4	86,1	32 ³	50 ⁴	18
2б	то же ⁵	60	72,2	14,6	86,8	34 ³	52 ⁴	16

¹ α,α-диметилмасляной.

² α-этилмасляной.

³ 1-метилциклопентанкарбоновой.

⁴ циклогексанкарбоновой.

⁵ В первой стадии применена 97,5% серная кислота.

Таблица 2

Влияние относительного количества метанола на реакцию гидрокарбметоксилирования пентена-1

№№ опыта	Молярное отношение олефин : метанол	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	α,α-диметилмасляной	α-этилмасляной	высших кислот
3а	1:7,5	70,4	20,1	90,5	63	24	13
3б	1:15	84,6	6,8	91,4	61	24	15
4а ¹	1:7,5	68,1	21,5	89,6	74	7	19
4б ¹	1:15	75,3	12,9	88,2	71	8	21

¹ Температура реакции в первой стадии 15°.

Таблица 3

Влияние относительного количества воды и льда, добавляемых к реакционной смеси второй стадии после образования сложных эфиров из пентена-1

№№ опыта	Добавлено кг/моль пентена-1		Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
	льда	воды	сложных эфиров	карбонových кислот	суммарный	α,α-диметилмасляной	α-этилмасляной	высших кислот
5а	0,3	1,2	70,6	19,8	90,4	48	26	26
5б	0,2	0,8	70,7	19,4	90,1	51	26	23
5в	0,1	0,4	67,2	18,9	86,1	54	24	22

Таблица 4

Влияние выдержки реакционной смеси перед второй стадией
на гидрокарбметоксилирование пентена-1

№ опыта	Выдержка, часы	Выход, % от исходного олефина			Содержание в смеси эфиров метилового эфира кислоты, %		
		сложных эфиров	карбоновых кислот	суммарный	α,α -диметил-масляной	α -этил-масляной	высших кислот
6а	0	40,1	15,5	56,6	34	29	37
6б	2 ¹	45,9	15,8	61,7	35	31	34
7а	0	38,1	15,3	53,4	41	23	36
7б	15 ²	68,9	15,6	84,5	45	20	35

¹ С перемешиванием.

² Из них 3 часа с перемешиванием.

ванием. Так например, карбоновые кислоты, полученные в опыте 1а, состояли на 43% из α,α -диметилмасляной, 30% α -этилмасляной и 27% высших кислот.

Влияние относительных количеств метанола путем удвоения его исследовано в опытах 3 и 4, отличавшихся температурой реакции в первой стадии (табл. 2). При повышении молярного отношения метанол : пентен-1 от 7,5 до 15 В, возрос на 14,2%, а В_к уменьшился на 13,3% в опыте 3 и соответственно на 7,2 и 8,6% в опыте 4. Значение В_с практически оставалось неизменным. В этих опытах, в которых применялась 98,5% серная кислота, не наблюдалось уменьшения содержания высших кислот и их эфиров в продуктах реакции в отличие от ранее проведенных опытов, в которых серная кислота была 91,5% [2].

Влияние относительного количества льда и воды, добавляемых к реакционной смеси после образования сложных эфиров, исследовано в опыте 5, в котором взято 1,5 моля исходного пентена-1 (табл. 3). Количество льда и воды варьировали в интервале 0,1—0,3 и соответственно 0,4—1,2 кг на моль пентена-1. В основном результаты реакции не зависели от этого количества, однако из данных опыта 5в видно, что при добавлении меньших количеств воды полное выделение сложных эфиров не может быть достигнуто.

Влияние выдержки реакционной смеси, полученной в первой стадии, исследовано в опытах 6 и 7 с пентеном-1 (табл. 4). Выдержка в 2 и 15 часов привела к увеличению В, на 5,8 и 30,8% от исходного олефина; при этом В_к оставался постоянным.

ԿԱՐՐԱԿԿՈՔՍԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

VI. ՄՐՋՆԱԲԹՎԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՆԻՏՐՈԿԱՐՐԱԿԿՈՔՍԻԼՄԱՆ ՎՐԱ
ԵՐԿՐՐՈՂ ՓՈՒԼԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱՋԿԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ և Կ. Գ. ՆԻՏՍՈՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մծմբաթթվական կատալիզի պայմաններում մրջնաթթվի օգնությամբ պենտեն-1-ի և մասնակիորեն ցիկլոհեքսենի հիդրոկարբոմեթօքսիլման վրա երկրորդ փուլի պայմանների ազդեցության ուսումնասիրությամբ գտնված է, որ ինչպես ջերմաստիճանի բարձրացումը ($40-70^\circ$) երկրորդ փուլում, այնպես էլ մեթանոլի հարաբերական քանակության մեծացումը բարձրացնում են էսթերների ելքը կարբոնաթթուների հաշվին:

էսթերներն առաջանում են, ինչպես ացիլիում-իոնից և ալկահոլից, այնպես էլ ազատ կարբոնաթթուների էսթերացմամբ: Ազատ կարբոնաթթուները հիմնականում առաջանում են առաջին փուլում ծծմբական թթվի և մրջնաթթվի մեջ պարունակվող ջրի ու ացիլիում-իոնի փոխազդեցությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Բ. Օրդյան, Կ. Գ. Զիլսոն, Կ. Ա. Կառլ, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 487, 578, 585 (1965).
2. Մ. Բ. Օրդյան, Կ. Գ. Զիլսոն, Մ. Ա. Կանևսկայա, Լ. Ի. Շոկուս, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 280 (1966).
3. Մ. Բ. Օրդյան, Կ. Գ. Զիլսոն, Арм. хим. ж., 19, 765 (1966).
4. Կ. Գ. Զիլսոն, Կ. Ա. Կառլ, ЖОХ, 33, 3283 (1963).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

V. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β-ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
 3-МЕТИЛБУТИН-1-ОЛА-3 И 2,7-ДИМЕТИЛОКТАДИИН-3,5-ДИОЛА-2,7

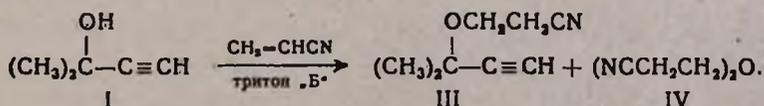
С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ПИРЕНЯН и Л. О. АВЕТЯН

Цианэтилированием 3-метилбутин-1-ола-3 (I) и 2,7-диметилноктадиин-3,5-диола-2,7 (II) в присутствии тритона „Б“ получены β-цианэтиловые эфиры ацетиленового спирта и диацетиленового гликоля (III), (V) и (VI). Алкоголизом эфира (III) получен карбоксиэфир (VII) и гидролизом последнего соответствующая кислота (VIII). Окислительная димеризация соединений (III), (VII) и (VIII) приводит к образованию соответствующих димеров (V), (IX) и (X).

Реакция цианэтилирования соединений с подвижным атомом водорода давно известна в литературе и до настоящего времени широко применяется в органическом синтезе [1]. Известна также реакция цианэтилирования ацетиленовых [2—6] и винилацетиленовых [3—5] спиртов и ацетиленовых гликолей [3, 4, 7]. Цианэтилирование диацетиленовых гликолей в литературе вовсе не описано.

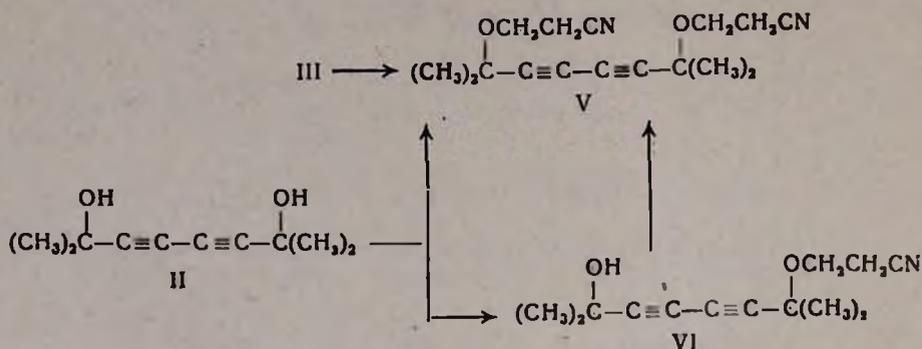
В настоящей работе нами изучены возможности синтеза β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых и диацетиленовых гликолей и получения, путем гидролиза и алкоголиза этих нитрилов, соответствующих β-алкоксикислот и их эфиров, которые могут явиться хорошими пластификаторами, а также исходными продуктами для органического синтеза.

Показано, что цианэтилирование 3-метилбутин-1-ола-3 (I) и 2,7-диметилноктадиин-3,5-диола-2,7 (II) протекает гладко в присутствии тритона „Б“. Взаимодействие акрилонитрила со спиртом (I) приводит к получению β-цианэтилового эфира (III) с выходом 75—78%; наряду с основным продуктом (III) образуется также β-цианэтиловый эфир (IV) [8] с выходом 20—25%:



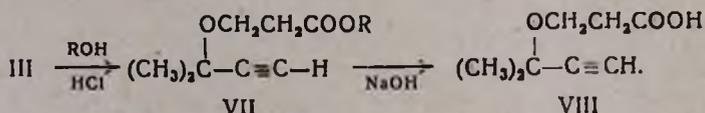
Цианэтилирование диацетиленового гликоля (II) приводит к получению β-цианэтиловых эфиров (V) и (VI) с выходами 55—60% и 20—25% соответственно.

Бис-β-цианэтиловый эфир (V) получен также путем окислительной димеризации эфира (III). Полученные обоими путями эфиры идентичны.



Наряду с соединениями (V) и (VI) получают также продукты щелочного расщепления, которые близко не изучены. Дальнейшее цианэтирование соединения (VI) приводит к образованию β -цианэтилового эфира (V).

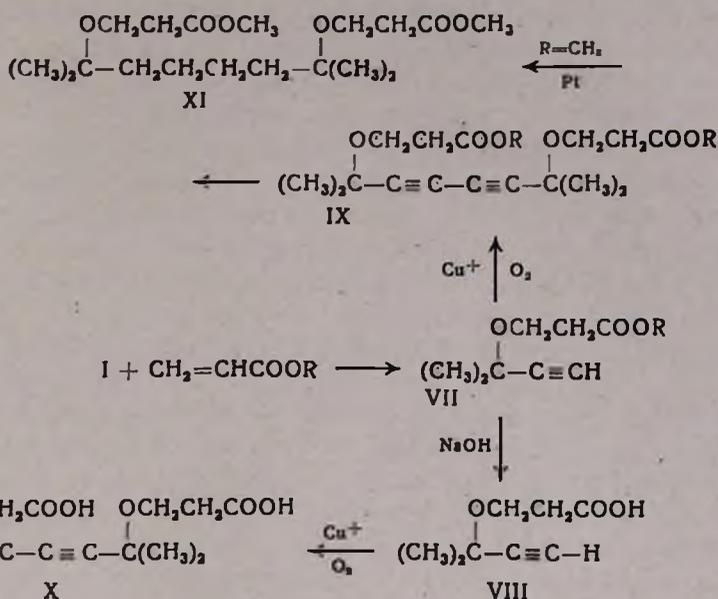
Интересно отметить, что β -цианэтиловые эфиры ацетиленовых спиртов и диацетиленовых гликолей не подвергаются ни кислотному, ни щелочному гидролизу. В кислой среде они в основном осмоляются, а в щелочной — расщепляются. Поэтому гидролиз осуществлялся алкоголизом β -цианэтилового эфира (III) и омылением образующихся сложных эфиров (VII):



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$.

Получить алкоксиэфир и кислоту из β -цианэтилового эфира диацетиленового гликоля (V) нам не удалось вследствие его расщепления в условиях реакции. Поэтому синтез β -цианэтиловых эфиров диацетиленовых гликолей осуществлен путем окислительной димеризации соединений (III) и (VII) в растворе метанола, в присутствии однохлористой меди и пиридина в токе кислорода. Димеризация соединения (VIII) проводилась в водном растворе однохлористой меди и хлористого аммония. Выход продуктов димеризации составляет 85—90%.

Строение эфиров (VII) и (IX) доказано присоединением 3-метилбутин-1-ола-3 (I) к метилому эфиру акриловой кислоты и последующей окислительной димеризацией образовавшегося эфира (VII) в соединение (IX). Строение алкоксикислот (VIII) и (X) вытекает из способа их получения.



Гидрированием эфира (IX, R=CH₃) получено соответствующее насыщенное соединение (XI).

Экспериментальная часть

Цианэтилирование 3-метилбутин-1-ола (I). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 18 г карбинола (I) и по каплям добавлено 1,2 мл 40%-ного водного раствора титрона Б. При энергичном перемешивании к содержимому колбы в течение 30 минут через капельную воронку добавлено по каплям 14 г свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь перемешивалась еще 5 часов при 55–60°, затем нейтрализована разбавленной соляной кислотой (1:1), отфильтрована и перегнана в вакууме. Получено 23 г (78,3%) β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (III) с т. кип. 87–88° при 12 мм; n_D^{20} 1,4360 [3] и 2,9 г (21,8%), рассчитано на теоретическое количество акрилонитрила) β,β'-цианэтилового эфира (IV) с т. кип. 137–138° при 2 мм; n_D^{20} 1,4470 [8]. Константы хорошо совпали с литературными данными.

Цианэтилирование 2,7-диметиллоктадин-3,5-диола-2,7 (II). В колбу помещено 54,4 г гликоля (II), 100 мл диоксана и по каплям добавлено 6 мл тритона Б. При энергичном перемешивании к содержимому колбы в течение 1 часа через капельную воронку добавлено по каплям 40 г свежеперегнанного акрилонитрила. Смесь перемешивалась при 35–40° в течение 20 часов. После обработки смеси аналогично вышеописанной получен 51 г (57,2%) кристаллического эфира (V) с т. пл. 59–60° (из этанола). Найдено %: С 70,50; Н 7,58; N 10,60. C₁₈H₂₀O₂N₂. Вычислено %: С 70,59; Н 7,38; N 10,29.

Получено также 18 г (25,1%) эфира (VI) с т. кип. 156—158° при 2 мм; n_D^{20} 1,5000. Найдено %: С 71,40; Н 7,60; N 6,55; $C_{13}H_{11}O_2N$. Вычислено %: С 71,23; Н 7,76; N 6,39, и 4 г смеси низкокипящих продуктов расщепления, которые ближе не изучались.

Цианэтилирование β-цианэтилового эфира (VI). Аналогично предыдущему опыту, из 10 г эфира (VI) получено 6,6 г (53,5%) кристаллического эфира (V) с т. пл. 60° (из этанола), который не дал депрессии т. пл. с образцом, описанным выше.

Алкоголиз β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (III). а) *В растворе метанола.* В 40 г метанола в течение 20—30 минут пропущен сухой хлористый водород при охлаждении колбы льдом. Затем в течение 10 минут добавлено 14 г β-цианэтилового эфира (III), и смесь перемешивалась и нагревалась на водяной бане при 50—60° 10 часов. Во время реакции наблюдалось выделение осадка хлористого аммония. По окончании реакции осадок отфильтрован, метанол удален в небольшом вакууме, прибавлено 50 мл воды и экстрагировано эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г (74,8%) β-карбметоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (VII, R=CH₃) с т. кип. 82—83° при 11 мм; n_D^{20} 1,4330; Найдено %: С 63,99; Н 8,52; $C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,53; Н 8,23.

б) *В растворе этанола.* Аналогично вышеописанному, из 49 г β-цианэтилового эфира (III) в растворе 100 мл этанола при 75—80° получено 45 г (68,4%) β-карбэтоксидэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (VII, R=C₂H₅) с т. кип. 55—56° при 2 мм; n_D^{20} 1,4320. Найдено %: С 64,91; Н 8,91; $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,21; Н 8,69.

в) *В растворе бутанола.* Из 27,4 г β-цианэтилового эфира (III) в растворе 100 мл бутилового спирта получено 33,6 г (79%) β-карббутоксидэтилового эфира (VII, R=C₄H₉) с т. кип. 80—81° при 1 мм; n_D^{20} 1,4340. Найдено %: С 67,30; Н 9,53; $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 67,92; Н 9,43.

Гидролиз β-карбалкоксииэтиловых эфиров диметилэтинилкарбинола (VII). Смесь 50 г 10%-ного раствора гидроокиси натрия и 12,5 г β-карбметоксиэтилового эфира (VII, R=CH₃) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов, затем выпарена досуха на водяной бане, соль обработана концентрированной соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния, и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 7,5 г (65,4%) β-алкокспропионовой кислоты (VIII) с т. кип. 124—125° при 10 мм; n_D^{20} 1,4445; Найдено %: С 61,55; Н 8,12; $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,53; Н 7,69.

Гидролиз эфиров (VII, R=C₂H₅, C₄H₉) в аналогичных условиях приводит к получению кислоты (VIII).

Окислительная димеризация β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (III). В колбу помещено 70 г эфира (III), 60 г ме-

танола, 13 г пиридина и 1,2 г однохлористой меди. Смесь перемешивалась, температура в реакционной колбе поддерживалась при 35—40° в течение 11 часов и одновременно подавался ток кислорода. Затем реакционная смесь обработана насыщенным водным раствором хлористого аммония, несколько раз экстрагирована эфиром, промыта раствором карбоната натрия и высушена сульфатом магния. После удаления эфира получено 66 г (94,3%) кристаллического вещества (V), которое после кристаллизации из этанола плавилось при 59—60° и не дало депрессии температуры плавления с предыдущим образцом, полученным цианэтированием 2,7-диметилдоктадин-3,5-диола-2,7; Найдено %: С 70,50; Н 7,54; N 10,60. $C_{16}H_{20}O_2N_2$. Вычислено %: С 70,59; Н 7,38; N 10,29.

Димеризация β-карбметоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола. Аналогично вышеописанному, из 29,5 г эфира (VII, R=CH₃) получено 24,5 г (83%) димера (IX, R=CH₃) с т. кип. 196—197° при 5 мм; n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 64,10; Н 7,85, $C_{18}H_{26}O_6$. Вычислено %: С 63,90; Н 7,69.

Димеризация β-карбэтоксизтилового эфира диметилэтинилкарбинола. Из 18,4 г эфира (VII, R=C₂H₅) вышеописанным методом получено 15 г (81,5%) димера (IX, R=C₂H₅) с т. кип. 184—185° при 2 мм; n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 65,36; Н 8,30; $C_{20}H_{30}O_6$. Вычислено %: С 65,57; Н 8,19.

Димеризация β-карббутоксизтилового эфира диметилэтинилкарбинола. Из 42,4 г эфира (VII, R=C₄H₉) получено 36 г (85%) димера (IX, R=C₄H₉) с т. кип. 206—207° при 1 мм; n_D^{20} 1,4780. Найдено %: С 67,70; Н 8,97. $C_{24}H_{38}O_6$. Вычислено %: С 68,24; Н 9,00.

Димеризация β-карбоксизтилового эфира диметилэтинилкарбинола. Смесь 4,8 г свежеперегнанной кислоты (VIII), 15 г однохлористой меди, 25 г хлористого аммония и 70 мл воды перемешивалась при 10° в течение 4—5 часов в токе кислорода. Затем обработана 200 мл 3 н. соляной кислоты, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После удаления эфира получено 4,3 г (89,6%) дикарбоновой кислоты (X), которая после перекристаллизации из смеси этанол-вода плавится при 145—146°. Найдено %: С 62,02; Н 7,40, $C_{16}H_{22}O_6$. Вычислено %: С 61,93; Н 7,09.

Присоединение 3-метилбутин-1-ола-3 к метиловому эфиру акриловой кислоты. К смеси 20 г карбинола (I) и 1 г натрия добавлено 23 г свежеперегнанного метилового эфира акриловой кислоты. Смесь перемешивалась при 115—120° в течение 16 часов, затем реакционная смесь обработана 50 мл 3 н. соляной кислоты, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 25,5 г (63%) β-карбметоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (VII, R=CH₃) с т. кип. 82—83° при 11 мм; n_D^{20} 1,4330, окислительной димеризацией которого вышеописанным методом получен димер (IX, R=CH₃) с т. кип. 196—197°

при 5 мм; n_D^{20} 1,4870. Гидролизом соединения (VII, $R=CH_3$) получена кислота (VIII) с т. кип. 124—125° при 10 мм; n_D^{20} 1,4440, окислительной димеризацией которой в водном растворе однохлористой меди и хлористого аммония в токе кислорода получен димер (X) с т. пл. 145—146°. Смешанная проба последнего с образцом, полученным при гидролизе соединения (VII, $R=CH_3$) и его последующей димеризацией в соединение (X), не дала депрессии температуры плавления.

Гидрирование димера β-карбметоксиэтилового эфира диметилэтинилкарбинола (IX, $R=CH_3$). Гидрирование 1 г свежеперегнанного эфира в сухом этиловом спирте в присутствии платинового катализатора приводит к образованию насыщенного продукта (XI, $R=CH_3$) с т. кип. 149—150° при 1 мм; n_D^{20} 1,4560. Найдено %: С 62,09; Н 9,55, $C_{18}H_{34}O_8$. Вычислено %: С 62,42; Н 9,82.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 I 1966

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

V. 3-ՄԵԹԻԼԻՐՈՒՏԻՆ-1-ՕԼ-3-Ի ԵՎ 2,7-ԴԻՄԵԹԻԼՕԿՏԱԴԻՆ-3,5-ԴԻՈԼ-2,7-Ի
β-ՑԻԱՆԷԹԻԼԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ Լ Լ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում իրականացված է ացետիլենալին սպիրտների և դիացետիլենալին գլիկոլների β-ցիանէթիլեթերների սինթեզը և նրանց հիդրոլիզի և ալկոհոլիզի միջոցով ստացված են համապատասխան β-ալկոքսի էթերներ և նրա էսթերները:

Ցուլց է տրված, որ 3-մեթիլբուտին-1-օլ-3-ի (I) և 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիոլ-2,7-ի (II) ցիանէթիլումը արիտոն ՎԲ-ի ներկայությամբ բերում է ացետիլենալին սպիրտների և դիացետիլենալին գլիկոլների β-ցիանէթիլեթերների (III), (V), (VI) առաջացման: Եթերների (III) ալկոհոլիզով ստացված են կարբոքսիէսթերներ (VII), իսկ վերջինների հիդրոլիզով՝ համապատասխան էթերներ (VIII):

(III), (VII) և (VIII) միացութիւնների օքսիդիչ դիմերացումը հանդեցըրել է համապատասխան (V), (IX) և (X) դիմերների ստացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Adams, Organic Reactions, V, 1949, p. 79.
2. Патент США, [С. А. 36, 5588 (1942)].
3. Е. С. Лагучева, К. Д. Петров, Сборник статей по общей химии, 2, 1347 (1953).
4. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, ЖОХ, 24, 157 (1954).
5. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, ЖОХ, 25, 504 (1955).
6. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, Изв. АН СССР, 1956, 199.
7. А. И. Захарова, А. М. Эфрос, ЖОХ, 28, 3243 (1958).
8. H. A. Bruson, T. W. Riener, J. Am. Chem. Soc., 65, 23 (1943).

ОБ АКТИВНОСТИ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ
 1-МЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

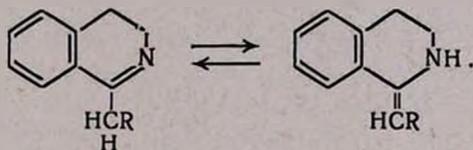
II. АЛКИЛИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ В 1-МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЕ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

С. Г. АГБАЛЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН и Ж. А. ХАНАМИРЯН

Показано, что замещенные в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолины в таутомерной енаминной форме алкилируются различными электрофильными олефинами по β -углероду, причем наименее реакционноспособными являются те енамины, которые содержат наиболее электроноакцепторные заместители в метиленовой группе.

Разработан новый способ получения эфиров, нитрилов и циклических лактамов некоторых моно- и дикарбоновых кислот 3,4-дигидроизохинолинового ряда, заключающийся во взаимодействии 1-метил-, 1-бензил- и 1-карбэтоксиметил-3,4-дигидроизохинолинов с метилакрилатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом. Алкилированием перечисленных енаминов метилвинилкетонем получено несколько новых кетонов.

Ранее нами было показано, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и 3,4-дигидроизохинолины, имеющие различные заместители в 1-метильной группе, содержат экзоциклическую двойную связь, т. е. находятся в состоянии таутомерного равновесия с енаминами [1]:



Эти соединения, аналогично другим енаминам, цианэтилируются при взаимодействии с акрилонитрилом по β -углероду.

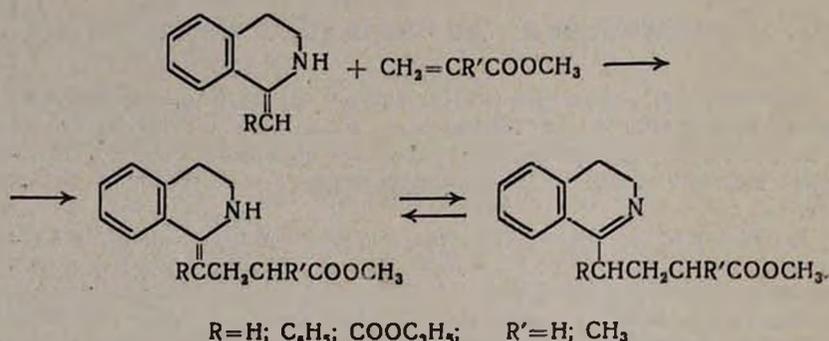
Имеющиеся в литературе данные относительно реакционной способности енаминов типа активных гетероциклических метиленовых оснований с электрофильными олефинами весьма противоречивы.

Если основываться на данных Генена [2], можно думать, что реакционная способность должна быть наименьшей у тех енаминов, которые имеют электроноакцепторные заместители в метильной группе. Напротив, согласно данным Опеншоу и Уиттейкера [3], легче всего цианэтилируется 1-цианметил-3,4-дигидроизохинолин, имеющий наиболее электроноакцепторный заместитель. Незамещенный в метильной группе 3,4-дигидро-6,7-диметокси-1-метилизохинолин не реагирует с акрилонитрилом даже в присутствии этилата натрия [3].

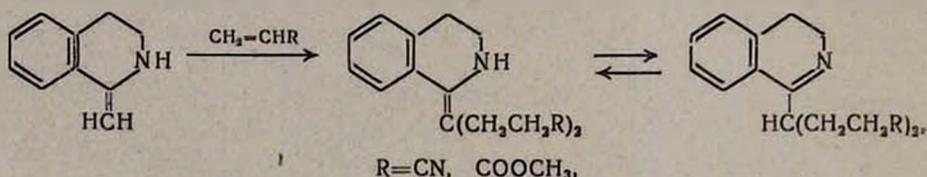
Нами было замечено, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин цианэтилируется уже при комнатной температуре с образованием продуктов моно- и дигидроцианирования. Так же легко цианэтилируется

1-этил-3,4-дигидроизохиолин. 1-Бензил- и 1-карбэтоксиметил-3,4-дигидроизохиолины цианэтилируются с удовлетворительными выходами лишь при нагревании.

Аналогичную закономерность мы наблюдали и при алкилировании енаминов изохиолинового ряда менее активными, сравнительно с акрилонитрилом, электрофильными олефинами, например, эфирами акриловой и метакриловой кислот, а также метилвинилкетонем. Необходимо отметить, что реакция с метилметакрилатом, даже в сравнительно жестких условиях, идет удовлетворительно лишь с 1-метил-3,4-дигидроизохиолином. Реакция алкилирования эфирами акриловой и метакриловой кислот

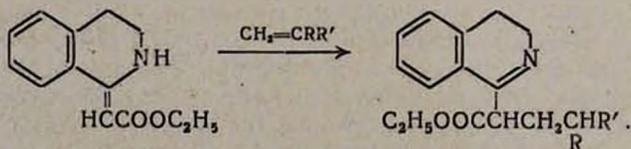


идет с образованием производных 3,4-дигидроизохиолин-1-масляных кислот. Наряду с продуктами присоединения одной молекулы олефина к 1-метил-3,4-дигидроизохиолину получены продукты присоединения двух молекул:



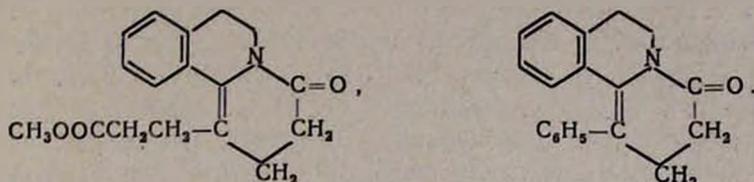
т. е. производные дикарбоновой, γ -[1-(3,4-дигидроизохиолин)]пимелиновой кислоты.

При алкилировании эфиров 3,4-дигидроизохиолинуксусной кислоты акрилонитрилом и акрилатами образовались производные β -[1-3,4-дигидроизохиолин]глутаровой кислоты*:



* Согласно ИК-спектрам, нитрилы и эфиры кислот находятся в енаминовой форме. В соответствии со спектральными данными даны названия всех полученных соединений, приведенные в экспериментальной части.

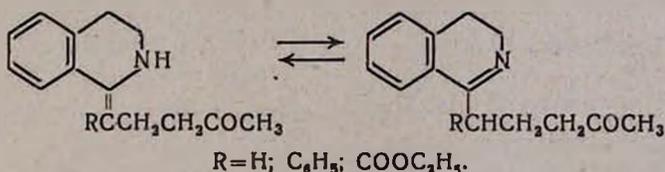
В некоторых случаях вместо ожидаемых продуктов алкилирования или наряду с ними были получены продукты их циклизации. При взаимодействии 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с метилакрилатом были получены лактамы следующего строения:



В то же время нам не удалось получить циклический амидин непосредственно из 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и акрилонитрила в спиртовом растворе алкоголята натрия, а также при попытке циклизации продуктов моноцианэтилирования 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина по методике, описанной Опеншоу и Уиттейкером для циклизации цианэтилированного 1-циан-3,4-дигидроизохинола.

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что наличие электроакцепторных групп в метильной группе 1-метил-3,4-дигидроизохинолина облегчает циклизацию с образованием лактамов, но, одновременно, затрудняет присоединение электрофильных реагентов.

Метилвинилкетон оказался весьма реакционноспособным в реакции алкилирования енаминов изохинолинового ряда. Реакция завершается уже при комнатной температуре, образуются продукты присоединения одной молекулы метилвинилкетона к молекуле производного изохинолина. Строение синтезированных кетонов было установлено данными ИК-спектроскопии. В спектрах найдены характеристические частоты для кетогруппы (1683 — 1720 , 1724 см^{-1}), обнаружены частоты, характеризующие экзоциклическую $\text{C}=\text{C}$ связь енамина (1633 см^{-1}), а также NH -группу (3280 см^{-1}). Эти данные свидетельствуют о наличии енаминной структуры синтезированных нами кетонов:



Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-метил-, 1-бензил- и 1-карбэтоксиметил-3,4-дигидроизохинолинов с метилвинилкетонем. К $0,05$ моля соответствующего 3,4-дигидроизохинолина добавляли $3,5$ г ($0,05$ моля) метилвинилкетона и оставляли реакционную смесь при комнатной

температуре на 40—84 часа. Загустевшую и потемневшую реакционную смесь перегоняли в вакууме. Образовавшиеся кетоны — густые жидкости красного цвета, быстро темнеющие на воздухе. Получены их пикраты, хлоргидраты и оксима.

1-(γ-Ацетилпропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Получено 7,0 г (65,1%) масла с т. кип. 182—185/1 мм; n_D^{20} 1,5600, d_4^{20} 1,0814, M_{RD} найдено 64,36; вычислено 64,19. Найдено %: С 78,53, Н 7,93, N 6,01. $C_{14}H_{17}ON$. Вычислено %: С 78,14, Н 7,90, N 6,51. Т. пл. оксима 98—99°. $C_{14}H_{15}ON$. Найдено %: N 11,84. Вычислено %: N 12,17. Хлоргидрат — белый гигроскопичный порошок (из эфира).

1-(α-Фенил-γ-ацетилпропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Получено 6,5 г (44,7%) масла с т. кип. 170—172°/1 мм. Найдено %: С 82,68, Н 7,60, N 5,23. $C_{20}H_{21}ON$. Вычислено %: С 82,46; Н 7,27, N 4,81. Хлоргидрат — белый гигроскопичный порошок (из эфира).

1-(α-Карбэтоксипропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Получили 3,7 г (51,5%) масла с т. кип. 194°/4 мм. Найдено %: С 71,20; Н 7,61; N 5,26; $C_{17}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 70,81; Н 7,60; N 4,85; т. пл. пикрата 138—140°. Хлоргидрат гигроскопичен.

Взаимодействие 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с метилакрилатом. К 14,1 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина добавили 8,6 г (0,1 моля) метилакрилата и нагревали реакционную смесь с обратным холодильником 4 часа на водяной бане. При перегонке в вакууме получили обратно непрореагировавший 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и 13,85 г вещества, перегоняющегося при 175—225°/3 мм. После повторной перегонки выделено два вещества: *1-(γ-карбметоксипропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин* имеет т. кип. 163—168°/1 мм. Выход 5,75 г (24,9%). n_D^{20} 1,5425; d_4^{20} 1,1393, M_{RD} найдено 64,62; вычислено 66,18. Найдено %: С 72,37; Н 7,57; N 6,17. $C_{14}H_{17}O_2N$. Вычислено %: С 72,65; Н 7,40; N 6,05. Пикрат — желтые кристаллы, с т. пл. 116°.

1-[Ди(β-Карбметоксиэтил)метилен]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин имеет т. кип. 207—215°/1 мм. Выход 8,05 г (25,4%). Найдено %: С 68,71; Н 7,31; N 4,40; $C_{18}H_{23}O_4N$. Вычислено %: С 68;10; Н 7,31; N 4,40. В более жестких условиях (кипячение в течение 6 и более часов) наряду с моно- и диэфирами образовался продукт циклизации.

1-(β-Карбметоксиэтил)-4-оксо-3,4,6,7-тетрагидро-2Н-бенз-(α)-хинолизин. Получили из 43,5 г (0,3 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 25,8 г (0,3 моля) метилакрилата (наряду с нециклическими продуктами) в количестве 8,1 г (9,47%) в виде белых кристаллов с т. пл. 96°. Найдено %: С 71,60; Н 6,85; N 4,88. $C_{17}H_{19}O_2N$. Вычислено %: С 71,54; Н 6,75; N 4,90; $\lambda_{C=O}$ (амидн.) 1662 см⁻¹.

1-Фенил-4-оксо-3,4,6,7-тетрагидро-2Н-бенз-(α)-хинолизин. 11,1 г (0,05 моля) 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина и 4,3 г (0,05 моля) метилакрилата нагревали с обратным холодильником при слабом кипении

нии в течение 30 часов. Избыток метилакрилата отогнали в вакууме. Получили вещество с т. кип. $218-220^{\circ}/1$ мм в виде густого тягучего масла оранжевого цвета. При растирании его с эфиром образовались белые кристаллы. Т. пл. $127-128^{\circ}$ (из спирта). Выход 11,04 г (80%). Найдено %: С 82,81; Н 5,87; N 5,32. $C_{19}H_{17}ON$. Вычислено %: С 82,52; Н 6,22; N 5,09, $\nu_{C=O}$ (вмдл.) 1640 см $^{-1}$.

1-(α -Карбэтоксиг- γ -карбметоксипропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. В условиях предыдущего опыта из 5,43 г (0,025 моля) 1-карбэтоксиметил-3,4-дигидроизохинолина и 2,15 г (0,025 моля) метилакрилата получили продукт конденсации в виде густого желтого масла с т. кип. $205-212^{\circ}$. Выход 4,6 г (60,6%). Найдено %: С 67,65; Н 6,80; N 5,48. $C_{17}H_{21}O_2N$. Вычислено %: С 67,34; Н 6,67; N 5,61.

1-(γ -Метил- γ -карбметоксипропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. 7,25 г (0,05 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 10 г (0,1 моля) метилметакрилата кипятили с обратным холодильником 20 часов. Продукт конденсации — воскоподобная масса желтого цвета, с т. кип. $170^{\circ}/1$ мм. Выход 5,2 г (42,44%). Найдено %: С 73,31; Н 7,44; N 6,06. $C_{15}H_{19}O_2N$. Вычислено %: С 73,40; Н 7,79; N 5,71.

1-(α -Карбэтоксиг- γ -метил- γ -карбметоксипропилиден)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. 5,43 г (0,025 моля) 1-карбэтоксиметил-3,4-дигидроизохинолина и 5,0 г (0,05 моля) метилметакрилата выдержали при слабом кипении 30 часов. Получили всего 1,5 г (19%) продукта конденсации в виде вязкой густой жидкости, с т. кип. $203-205^{\circ}/2$ мм. Найдено %: С 68,61; Н 7,04; N 4,28. $C_{18}H_{23}O_2N$. Вычислено %: С 68,12; Н 7,30; N 4,41.

1-[Ди(β -цианэтил)метилен]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Смесь 14,5 г (0,1 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина и 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила оставили при комнатной температуре 3 дня. При перегонке, наряду с продуктом моноцианэтилирования, получили 6,65 г (26,46%) продукта дицианэтилирования, имеющего т. кип. $225-230^{\circ}/1$ мм; т. пл. 83° (из спирта). Найдено %: С 76,60; Н 7,06; N 16,96. $C_{16}H_{17}N_3$. Вычислено %: С 76,46; Н 6,81; N 17,22. Пикрат — желтые кристаллы, с т. пл. 133° . Найдено %: N 17,32. $C_{22}H_{20}N_8O_7$. Вычислено %: N 17,27. Хлоргидрат — белые кристаллы, с т. пл. 146° .

1-(β -Цианэтил)-1-(карбэтоксиметилен)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Нагревали 18 часов при 100° 10,88 г (0,05 моля) этилового эфира 3,4-дигидроизохинолин-1-уксусной кислоты с 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила; получили 11,5 г (85,1%) светложелтого густого масла, с т. кип. $205-208^{\circ}/5$ мм. Найдено %: С 71,01; Н 6,71; N 10,25. $C_{18}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: С 71,16; Н 7,31; N 10,22. Т. пл. пикрата 117° . Хлоргидрат гигроскопичен.

1-Մեթիլ-3,4-դիշիդրոնիզոնեոնոլինի Մեթիլ ԽՄԲԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

II. 1-Մեթիլ ԽՄԲՈՒՄ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3,4-ԴԻՇԻԴՐՈՆԻԶՈՆԵՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻՆՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐԱՑԻԼ ՕԼԵՑԻՆՆԵՐՈՎ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 1-մեթիլ-, 1-րենզիլ- և 1-կարբէթօքսիմեթիլ-3,4-դիշիդրոնիզոնեոնոլինները էնամինային ձևում ակրիլանիտրիլով, մեթիլակրիլատով, մեթիլմեթակրիլատով և մեթիլվինիլկետոնով ակրիլում են ըստ β -ածխածնի: Նկատվում է, որ ամենից քիչ ռեակցիոնունակ են այն էնամինները, որոնք մեթիլային լամբում պարունակում են ավելի ուժեղ էլեկտրոնակցեպտորային տեղակալիչներ:

Ստացված են գրականության մեջ չնկարագրված 3,4-դիշիդրոնիզոնեոնոլինների շարքի որոշ մոնո- և դիկարբոնաթթուների էսթերներ, նիտրիլներ և ցիկլիկ լակտամներ: Նշված էնամինները մեթիլվինիլկետոնով ակրիլելով, ստացված են մինչև այժմ չնկարագրված մի քանի կետոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

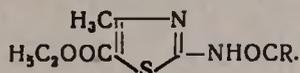
1. С. Г. Агабян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 204 (1965).
2. M. Goepen, Lieb. Ann., 633, 92 (1960).
3. H. T. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc., 1961, 4939.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-(*n*-АЛКОКСИФЕНИЛ)ТИАЗОЛИЛАМИДОВ

А. Л. МНДЖОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН,
 Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН и А. А. АРОЯН

С целью изыскания новых соединений с бактерицидными свойствами синтезированы 2-амино-4-(*n*-алкоксифенил)тиазолы, взаимодействием которых с хлорангидридами разных ароматических и гетероциклических кислот получено 43 не описанных в литературе 4-(*n*-алкоксифенил)тиазолил амида.

С целью изыскания новых соединений с бактерицидными свойствами ранее нами были синтезированы 4-метил-5-карбэтокситиазолил-2-амиды различных ароматических и гетероциклических кислот со следующей общей формулой [1]

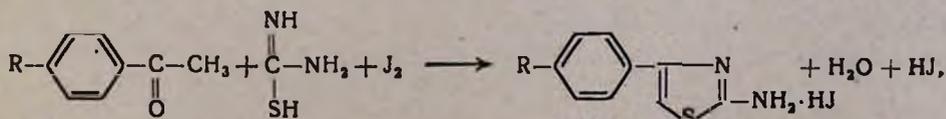


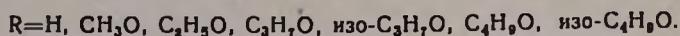
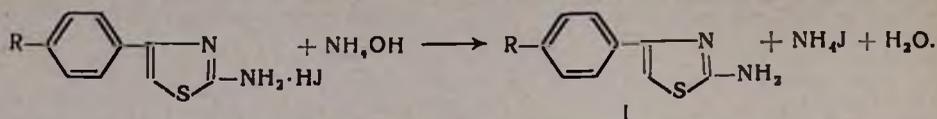
За последние годы проводятся исследования в области производных 2-амино-4-замещенных тиазолов, в частности 2-амино-4-фенилтиазолов. Последние легко получают конденсацией ацетофенона с тиомочевинной в присутствии йода. Интерес к соединениям такого типа вызван тем, что они обладают своеобразным действием на микроорганизмы и нервную систему. Так, полученные Кулкарни некоторые производные *N*-(2-тиазолил)-*N'*-(*n*-алкоксифенил)тиомочевинны обладают антитуберкулезной активностью [2].

2-Ариламино-4-замещенные фенилтиазолы и их ацетоксимеркури производные синтезированы как органические пестициды [3]. Некоторые соединения из ряда амидов 2-амино-4-фенилтиазолов обладают местноанестезирующим действием [4], другие — антибактериальной активностью [5].

Исходя из вышеуказанных данных, для дальнейшего расширения исследований в области производных 2-амино-4-замещенных тиазолов мы нашли целесообразным синтезировать 2-амино-4-(*n*-алкоксифенил)-тиазолы и использовать их как исходные продукты в синтезе 4-(*n*-алкоксифенил)-тиазолил-2-амидов с различными ароматическими и гетероциклическими остатками.

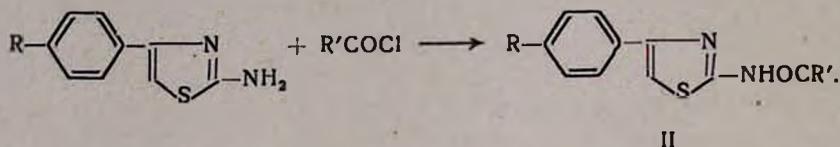
Синтез 2-амино-4-(*n*-алкоксифенил)тиазолов (I) осуществлен по способу Додсона и Кинга [6], основанному на взаимодействии *n*-алкоксиацетофенона с тиомочевинной и йодом:





Полученные 2-амино-4-(*n*-алкоксифенил)тиазолы представляют собой белые и светло-желтоватые порошки, очень хорошо растворимые в диоксане, плохо — в ацетоне, хлороформе, бензоле.

2-Амино-4-(*n*-алкоксифенил)тиазолы были введены в реакцию с хлорангидридами разных ароматических и гетероциклических кислот и получены соответствующие 4-(*n*-алкоксифенил)тиазолиламида (II):



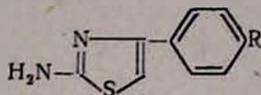
Для успешного проведения синтезов амидов, реакцию, как обычно, целесообразно проводить в гомогенной среде. Наилучшим растворителем исходных 2-аминотиазолов является диоксан. Однако, при этом в некоторых случаях возникают затруднения при выделении полученных амидов в чистом, кристаллическом состоянии. Поэтому, учитывая вышесказанное, нами были применены или отдельные растворители (диоксан, хлороформ), или смеси различных растворителей (диоксан-ацетон, диоксан-хлороформ). Обычно 4-(*n*-алкоксифенил)-тиазолил-2-амиды получают в виде белых, желтоватых мелких кристаллов, для дальнейшей очистки которых применяются разные растворители (ацетон, метанол) или их смеси.

Экспериментальная часть

n-Алкоксиацетофеноны получены по реакции Фриделя—Крафтса взаимодействием алкоксибензолов с хлористым ацетилем [7].

4-(*n*-Алкоксифенил)-2-аминотиазолы. Смесь 0,1 моля *n*-алкоксиацетофенона, 25,4 г (0,1 моля) йода и 15,2 г (0,2 моля) тиомочевины нагревают на водяной бане в течение 4 часов. Еще горячую массу переносят в стакан и по охлаждению тщательно растирают с 100 мл эфира. Затем фильтруют и дважды промывают эфиром (по 50 мл). Полученный йодгидрат 2-амино-4-(*n*-алкоксифенил)тиазола помещают в стакан и нагревают с 130 мл воды до растворения. К горячему раствору при помешивании приливают концентрированный раствор гидроокиси аммония до щелочной реакции на лакмус. Полученные кристаллы отсасывают, промывают 50 мл холодной воды и сушат. Выходы и некоторые физико-химические константы 4-(*n*-алкоксифенил)-2-аминотиазолов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	59,6	150—151	C ₉ H ₉ N ₂ S	16,01	15,89	18,50	18,19
*CH ₃ O	49,0	204—205	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ OS	13,82	13,58	15,76	15,54
C ₂ H ₅ O	79,5	235—236	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OS	12,93	12,71	14,70	14,55
C ₃ H ₇ O	47,0	164—165	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ OS	12,05	11,95	13,85	13,68
изо-C ₃ H ₇ O	59,8	163—164	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ OS	12,14	11,95	13,88	13,68
C ₄ H ₉ O	58,4	122—123	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OS	11,05	11,28	13,30	12,91
изо-C ₄ H ₉ O	46,3	123—124	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OS	11,47	11,28	12,52	12,91

* По литературным данным вещество плавится при 204°.

4-(Алкоксифенил)тиазолил-2-амиды. 0,02 моля 4-(п-алкоксифенил)-2-аминотиазола при нагревании растворяют в 80 мл соответствующего растворителя (см. табл. 2). К горячему раствору прибавляют по каплям 0,01 моля хлорангидрида и 30 мл того же растворителя. Смесь кипятят в течение 1—2 часов. После выпаривания растворителя остаток кипятят с 70 мл воды и в горячем состоянии фильтруют; последнюю операцию повторяют. Полученные кристаллы высушивают и перекристаллизовывают из указанного в таблице 2 растворителя.

Из фильтрата добавлением гидроокиси аммония получают обратно 4-(п-алкоксифенил)-2-аминотиазолы.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 IX 1965

ՄԻ ՔԱՆԻ 4-(Պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ԹԻԱԶՈԼԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄԱԶՈՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԻՐԻԿՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕՉԱՆՋԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բակտերիասպան հատկություններով օժտված նոր միացություններ ստանալու նպատակով սինթեզված են 2-ամինա-4-(պ-ալկոքսիֆենիլ)թիազոլներ, որոնք օդադործված են որպես ելանյութեր՝ 4-(պ-ալկոքսիֆենիլ)-թիազոլիլ-2-ամիդների ստացման ժամանակ:

2-Ամինա-4-(պ-ալկոքսիֆենիլ)թիազոլների սինթեզն իրականացված է Դոդաժնի և Կինգի ալյուրատանքների վրա հիմնված մեթոդով՝ մետա-

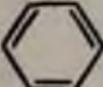
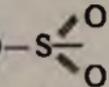
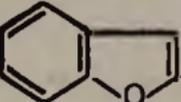
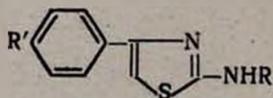
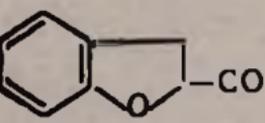
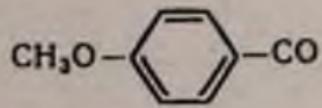
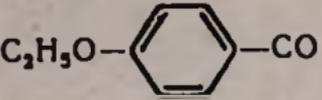
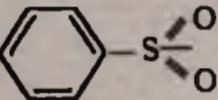
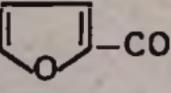
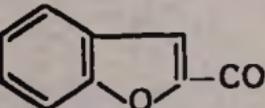
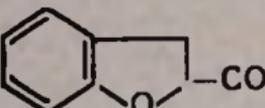
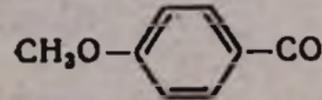
R	R'	Растворитель реакции
1	2	3
$\text{CH}_3\text{O}-$  $-\text{CO}$	H	хлороформ
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$  $-\text{CO}$	H	хлороформ
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-$  $-\text{CO}$	H	хлороформ
 	H	диоксан + ацетон (1 : 4)
 $-\text{CO}$	H	диоксан + ацетон (1 : 4)
 $-\text{CO}$	H	диоксан

Таблица 2



Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ в %				Растворитель перекристаллизации амидов
			N		S		
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
4	5	6	7	8	9	10	11
76,0	166—167	$C_{17}H_{14}N_2O_2S$	8,93	9,02	10,10	10,33	ацетон
43,2	112—113	$C_{18}H_{16}N_2O_2S$	8,73	8,63	9,54	9,88	ацетон
47,3	114—115	$C_{19}H_{18}N_2O_2S$	7,93	8,27	9,75	9,47	ацетон
30,7	207—208	$C_{19}H_{12}N_2O_2S_2$	8,53	8,85	20,11	20,26	ацетон
44,4	148—149	$C_{14}H_{10}N_2O_2S$	10,53	10,36	11,76	11,86	метанол
62,5	168—169	$C_{16}H_{12}N_2O_2S$	8,62	8,74	10,28	10,00	метанол

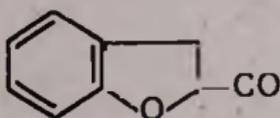
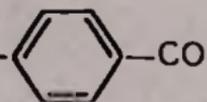
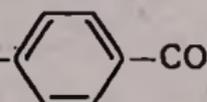
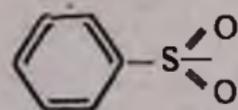
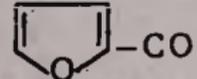
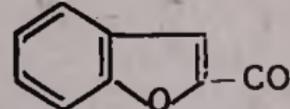
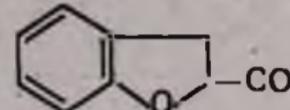
1	2	3
	H	диоксан
	CH ₃ O	диоксан
	CH ₃ O	диоксан
	CH ₃ O	диоксан + ацетон (1 : 4)
	CH ₃ O	диоксан + ацетон (1 : 4)
	CH ₃ O	диоксан
	CH ₃ O	диоксан
	C ₂ H ₅ O	диоксан

4	5	6	7	8	9	10	11
58,6	79—80	$C_{18}H_{14}N_2O_3S$	8,84	8,69	10,09	9,94	метанол + ацетон (1 : 1)
88,2	187—188	$C_{18}H_{16}N_2O_3S$	8,10	8,23	9,83	9,42	ацетон
76,2	169—171	$C_{19}H_{16}N_2O_3S$	7,93	7,90	8,76	9,05	ацетон
50,1	243—244	$C_{16}H_{14}N_2O_3S_2$	7,87	8,06	18,24	18,51	ацетон
48,2	135—136	$C_{15}H_{12}N_2O_3S$	7,04	7,13	8,60	8,17	метанол
45,2	170—171	$C_{19}H_{14}N_2O_3S$	6,14	6,33	7,48	7,24	метанол
60,8	149—150	$C_{19}H_{16}N_2O_3S$	6,40	6,30	7,18	7,21	ацетон + метанол (1 : 1)
38,21	201—202	$C_{19}H_{16}N_2O_3S$	6,52	6,27	7,29	7,18	ацетон

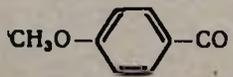
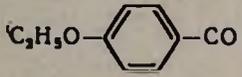
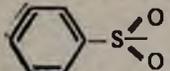
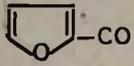
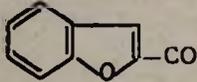
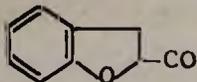
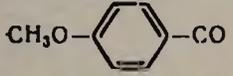
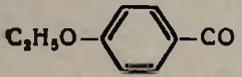
1	2	3	4	5
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	54,3	182—183
<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	50,0	204—205
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	39,4	146—147
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	41,6	185—186
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	43,6	134—135
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	41,3	200—201
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан	37,9	185—186
<chem>O=C1C=CC(=O)O1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	хлороформ	80,2	193—194
<chem>Cc1ccc(C=O)cc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	диоксан + хлороформ (1:5)	54,7	150—151

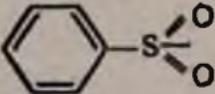
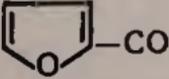
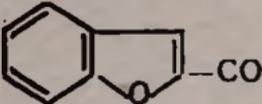
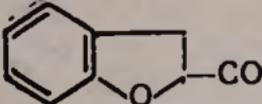
Продолжение таблицы 2

6	7	8	9	10	11
$C_{20}H_{20}N_2O_3S$	6,44	6,08	6,59	6,96	ацетон
$C_{17}H_{16}N_2O_3S_2$	7,89	7,77	17,56	17,79	ацетон
$C_{16}H_{14}N_2O_3S$	6,91	6,89	8,19	7,88	метанол
$C_{20}H_{16}N_2O_3S$	6,04	6,13	6,92	7,02	ацетон
$C_{20}H_{18}N_2O_3S$	6,36	6,11	6,63	6,99	ацетон
$C_{20}H_{20}N_2O_3S$	5,88	6,08	7,23	6,96	ацетон
$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	5,76	5,90	6,98	6,75	ацетон + метанол (1:1)
$C_{18}H_{16}N_2O_3S_2$	7,12	7,48	17,20	17,12	ацетон
$C_7H_{16}N_2O_3S$	6,93	6,66	7,68	7,62	метанол

1	2	3
	C_8H_6O	диоксан
	C_8H_6O	диоксан
CH_3O-  $-CO$	изо- $C_8H_{10}O$	диоксан
C_2H_5O-  $-CO$	изо- $C_8H_{12}O$	диоксан
	изо- $C_6H_6O_2$	хлороформ
	изо- C_4H_4O	диоксан
	изо- C_8H_6O	диоксан
	изо- C_8H_6O	диоксан

4	5	6	7	8	9	10	11
53,1	170—171	$C_{21}H_{18}N_2O_3S$	6,27	5,95	7,19	6,81	ацетон + метанол (1 : 1)
42,3	114—115	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	6,38	5,92	7,20	6,78	ацетон
39,1	198—199	$C_{20}H_{20}N_2O_3S$	6,33	6,08	7,00	6,96	ацетон
42,1	156—157	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	6,25	5,90	6,87	6,75	ацетон + метанол (1 : 1)
40,1	164—165	$C_{18}H_{18}N_2O_3S_2$	7,80	7,48	16,87	17,12	ацетон
54,7	151—152	$C_{17}H_{16}N_2O_3S$	6,88	6,66	7,63	7,62	метанол + ацетон (1 : 1)
57,4	161—162	$C_{21}H_{18}N_2O_3S$	5,91	5,95	6,70	6,81	ацетон
44,4	128—129	$C_{21}H_{20}N_2O_3S$	5,84	5,92	6,99	6,78	ацетон

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	$C_8H_8O_3$	диоксан	67,5	190—191	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	5,90	5,90	7,08	6,75	ацетон
	$C_9H_{10}O_2$	диоксан	61,4	173—174	$C_{22}H_{24}N_2O_3S$	5,77	5,73	6,90	6,56	ацетон
	$C_4H_6O_4$	диоксан	41,2	195—196	$C_{19}H_{18}N_2O_5S_2$	7,33	7,21	16,84	16,50	ацетон
	$C_5H_4O_2$	диоксан	48,3	144—145	$C_{19}H_{18}N_2O_3S$	6,60	6,44	7,12	7,37	ацетон + метанол (1:1)
	$C_{12}H_8O_3$	диоксан	66,1	129—130	$C_{22}H_{20}N_2O_3S$	5,93	5,78	7,05	6,62	ацетон
	$C_{12}H_8O_3$	диоксан	45,2	110—111	$C_{22}H_{22}N_2O_3S$	5,53	5,75	6,44	6,59	ацетон
	изо- $C_8H_8O_3$	диоксан	56,9	148—149	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	6,01	5,90	6,67	6,75	ацетон + метанол (1:1)
	изо- $C_9H_{10}O_2$	диоксан	47,1	151—152	$C_{22}H_{24}N_2O_3S$	6,02	5,73	6,90	6,56	ацетон + метанол (1:1)

1	2	3
	изо- $C_6H_6O_2$	диоксан
	изо- $C_5H_4O_2$	диоксан
	изо- $C_{10}H_8O_2$	диоксан
	изо- $C_{10}H_8O_2$	диоксан

4	5	6	7	8	9	10	11
51,5	231—232	$C_{19}H_{20}N_2O_3S_2$	7,52	7,21	17,00	16,50	ацетон
48,3	141—142	$C_{18}H_{18}N_2O_3S$	6,54	6,44	7,69	7,37	ацетон + метанол (1 : 1)
53,7	182—183	$C_{22}H_{20}N_2O_3S$	5,75	5,78	6,84	6,62	ацетон
51,4	126—127	$C_{21}H_{22}N_2O_3S$	5,60	5,75	6,40	6,59	метанол

դական լողի ներկալուծվածք թիոմիզանլուծի հետ սլ-ալկոքսիացետոֆենոնների փոխադրեցուծվածք: 2-Ամինա-4-(սլ-ալկոքսիֆենիլ)թիազոլիները արոմատիկ և հետերոցիկլիկ թթուների քլորանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելով, սինթեզված են համապատասխան 4-(սլ-ալկոքսիֆենիլ)թիազոլիամիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Т. Р. Овсепян, Р. III. Аршакян. Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 204 (1964).
2. B. S. Kulkarni, J. Sci. Ind. Research., 20C, 205 (1961) [С. А. 56, 5944e (1962)].
3. K. C. Jochi, S. Giri, J. Indian Chem. Soc., 29, 17 (1962) [С. А., 57, 2206c (1962)].
4. P. N. Bhargava, S. G. Chandra, J. Indian Chem. Soc., 38, 77 (1961); P. N. Bhargava, K. U. Prasad, J. Indian Chem. Soc., 38, 165, 167 (1961); [РЖХ, 3Ж 261, 3Ж 262 (1962)].
5. F. Uedo, Yakugaku Zasshi, 79, 1248 (1959) [С. А. 54, 4542a (1960)].
6. R. M. Dodson, L. C. King, J. Am. Chem. Soc., 67, 2242 (1945).
7. В. И. Максимов, Э. А. Пряхина, ЖОХ, 28, 246 (1958).

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-ПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

С целью получения веществ, представляющих интерес для испытания канцеролитических свойств, синтезированы 4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины, которые действием хлорокиси фосфора переведены в дихлорпроизводные. Введением последних в реакцию со вторичными аминами получены 4,6-диамино-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины.

Взаимодействием *n*-алкоксибензилмалоновых эфиров с мочевиной и тиомочевиной в среде этилата натрия получены также 2,4,6-триокси-5-(*n*-алкоксибензил)- и 2-меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины.

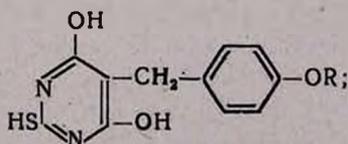
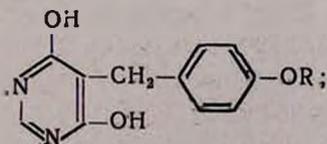
В исследованиях по химиотерапии злокачественных новообразований и лейкозов антиметаболитное направление за последние 10 лет получило значительное развитие.

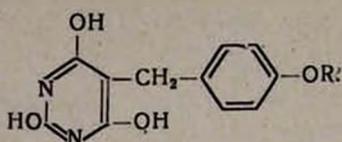
В настоящее время производные пиримидина, являющиеся антиметаболитами, занимают солидное место как в экспериментальных исследованиях, так и в клинике. Изучение действия производных пиримидинов на опухоли впервые было предпринято в 1946 г. [1]. Почти в то же время Лимарци с сотрудниками [2] испытали одно из тиопроизводных пиримидина (2-тиоурацил) при лечении лейкозов.

В 1954 г. появилось сообщение [3] о биологических свойствах 6-азатимина, затем были синтезированы и изучены 6-азаурацил [4], азауридин [5], с известным успехом были подробно изучены 5-фторурацил и его аналоги [6]. Позднее были синтезированы и изучены 2-метилтио-4-амино-5-оксиметилпиримидин (метиприм) [7], 2-метил-4-амино-5-окси-метилпиримидин (токсипиримидин) [8], 2-(*o*-хлорбензил)меркапто-4-диметиламинопиримидин (Байер Dg—935) и его изомер 2-(*o*-хлорбензил)меркапто-4-диметиламино-5-метилпиримидин (Байер Dg—428) [9].

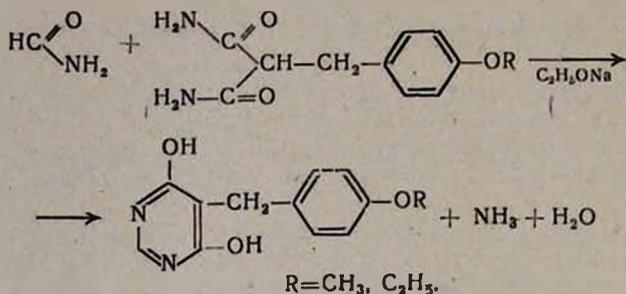
С целью усиления метаболитной активности вышеуказанных соединений некоторые исследователи заменили amino- и алкиламиногруппы в этих соединениях алкилирующими радикалами, в частности этиленимино и β, β -бисхлорэтиламиногруппами. Перспективным из таких соединений оказался 4-метил-5-бис(β -хлорэтил)аминоурацил—допан [10], получивший применение при некоторых формах хронического лейкоза и лимфогранулематоза.

Вышеизложенные данные побудили нас начать поиски среди производных пиримидина веществ с меньшим побочным действием и более широким терапевтическим эффектом. Мы задались целью синтезировать ряд 5-замещенных пиримидинов со следующими общими формулами:



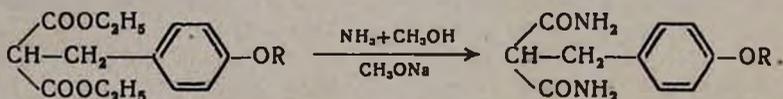


Синтез 4,6-диокси-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидинов осуществлен взаимодействием диамидов алкоксибензилмалоновых кислот с формамидом в присутствии этилата натрия:

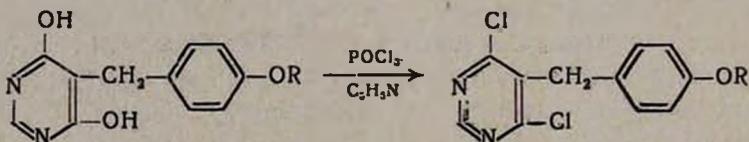


При проведении реакции важное значение имеет качество абсолютного спирта (не менее чем 99,7%). Реакцию, успешно протекающую с диамидами *p*-метокси- и *p*-этоксibenзилмалоновых кислот, не удалось осуществить с диамидами *p*-пропокси- и *p*-изопропоксибензилмалоновых кислот, по-видимому, из-за их очень плохой растворимости в абсолютном спирте. Попытка провести реакцию с применением аппарата Соклетта тоже не дала удовлетворительных результатов.

Необходимые для этой реакции диамиды *p*-алкоксибензилмалоновых кислот были получены взаимодействием алкоксибензилмалоновых эфиров с насыщенным метанольным раствором аммиака в присутствии каталитических количеств метилата натрия [11]:



Полученные 4,6-диокси-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидины превращены в соответствующие 4,6-дихлорпроизводные действием свежеперегнанной хлорокиси фосфора в присутствии пиридина.



Реакция осуществлена также в среде диметиланилина с одинаковыми результатами. Обработка реакционной массы проведена двояко: или после отгонки избытка хлорокиси фосфора к остатку прибавлялась вода и продукт экстрагировался хлороформом, или после отгонки избытка хлорокиси фосфора остаток выливался в ледяную

воду и через несколько часов фильтровались кристаллы дихлорпиримидина. При этом выход сырого продукта больше, чем в первом случае.

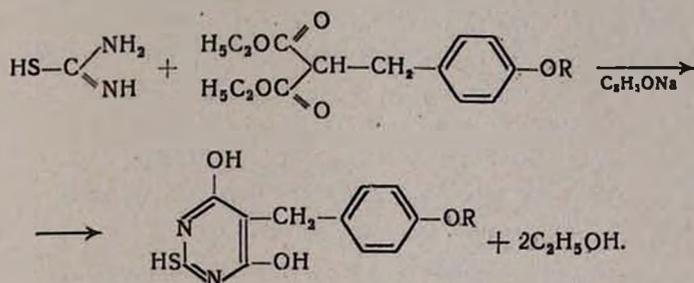
4,6-Дихлор-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидины перекристаллизовывались из абсолютного спирта.

Нагреванием 4,6-дихлор-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидинов с пиперидином и морфолином в среде этилового спирта получены соответствующие диаминопроизводные:



R = CH₃, N(R')₂ = 2-пиперидил, 4-морфолил.

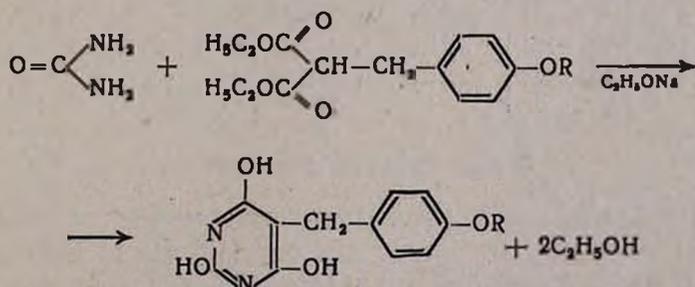
Синтез 2-мерkapто-4,6-диокси-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидинов : осуществлен взаимодействием *p*-алкоксибензилмалоновых эфиров с тиомочевинной в присутствии этилата натрия:



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉.

2-Меркапто-4,6-диокси-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидины представляют собой белые и желтоватые кристаллические вещества, перекристаллизуемые из абсолютного метанола.

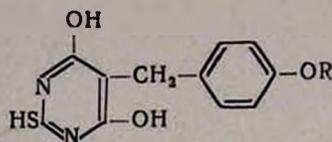
Введением *p*-алкоксибензилмалоновых эфиров в реакцию с мочевиной в среде этилата натрия синтезированы также 2,4,6-триокси-5-(*p*-алкоксибензил)пиримидины:



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, изо-C₃H₇, C₄H₉, изо-C₄H₉.

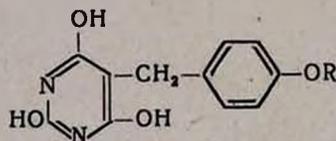
Выходы, физико-химические константы, а также некоторые данные элементарного анализа полученных 2-меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)- и 2,4,6-триокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	71,2	152—153	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	10,36	10,59	11,75	12,13
C ₂ H ₅	63,3	175—177	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,75	10,06	11,72	11,51
C ₃ H ₇	62,0	136—137	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,39	9,57	10,86	10,96
C ₃ H ₇ -изо	65,6	118—120	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,77	9,57	10,69	10,96
C ₄ H ₉	51,0	150—152	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	9,10	9,13	10,21	10,46
C ₄ H ₉ -изо	62,0	159—161	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	9,38	9,13	10,16	10,46

Таблица 2



R	Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	А н а л и з в %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	50,6	198—200	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₄	58,19	58,06	4,93	4,87	10,98	11,28
C ₂ H ₅	62,1	191—192	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄	59,83	59,53	5,37	5,38	10,80	10,67
C ₃ H ₇	54,6	207—208	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄	60,57	60,86	5,58	5,83	10,32	10,13
C ₃ H ₇ -изо	63,7	200—201	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄	60,60	60,86	5,78	5,83	9,83	10,13
C ₄ H ₉	52,5	207—208	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	62,32	62,05	6,67	6,25	9,41	9,64
C ₄ H ₉ -изо	63,0	222—223	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄	62,08	62,05	6,71	6,25	9,43	9,64

Экспериментальная часть

Диэтиловые эфиры n-алкоксибензилмалоновых кислот. Получены по описанному в литературе способу [12] взаимодействием малонового эфира с *n*-алкоксибензилхлоридами в присутствии этилата натрия.

Диамиды n-алкоксибензилмалоновых кислот. 0,1 моля диэтилового эфира *n*-алкоксибензилмалоновой кислоты в 150 мл насыщенного аммиачного раствора метанола прибавляют к раствору метилата натрия, приготовленному из 0,2 г натрия и 70 мл абсолютного метанола. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 96 часов. Отфильтровывают белые кристаллы. Выход диамида *n*-метоксибензилмалоновой кислоты 71,6%, т. пл. 212–213°. По литературным данным [13] т. пл. 218–219°. Найдено %: С 59,18; Н 6,27; N 12,48. $C_{11}H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: С 59,45; Н 6,35; N 12,59.

Выход диамида *n*-этоксibenзилмалоновой кислоты 70,8%, т. пл. 228–229°. Найдено %: С 61,26; Н 6,78; N 11,76. $C_{12}H_{16}N_2O_3$. Вычислено %: С 61,00; Н 6,82; N 11,85.

Выход диамида *n*-пропоксибензилмалоновой кислоты 77,7%, т. пл. 222–223°. Найдено %: С 62,41; Н 6,36; N 11,30. $C_{13}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: С 62,38; Н 6,44; N 11,18.

4,6-Диокси-5-(n-алкоксибензил)пиримидины. К раствору этилата натрия, приготовленному из 2 г-ат натрия и 150 мл абсолютного спирта, прибавляют 0,1 моля диамида *n*-алкоксибензилмалоновой кислоты и 10 мл свежеперегнанного формамида. Смесь при перемешивании кипятят в течение 8–10 часов, отсасывают и осадок растворяют в 50 мл горячей воды. Отфильтровывают непрореагировавший диамид, фильтрат подкисляют 25–30 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты до pH = 2–3. Колбу с осадком оставляют в холодильнике в течение 1–2 часов. Кристаллы фильтруют и промывают ледяной водой. Выход 4,6-диокси-5-(*n*-метоксифенил)пиримидина 87,0%, т. пл. 278–279°. Найдено %: С 61,95; Н 5,35; N 12,27. $C_{12}H_{12}N_2O_3$. Вычислено %: С 62,06; Н 5,20; N 12,05.

Выход 4,6-диокси-5-(*n*-этоксibenзил)пиримидина 81,0%, т. пл. 275–276°. Найдено %: С 63,31; Н 5,72; N 11,15. $C_{13}H_{14}N_2O_3$. Вычислено %: С 63,40; Н 5,68; N 11,37.

4,6-Дихлор-5-(n-алкоксибензил)пиримидины. К 1 молю свежеперегнанной хлорокиси фосфора приливают 16 г пиридина и 0,1 моля 4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина. Смесь нагревают на водяной бане в течение 8–10 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, остаток выливают в стакан со льдом. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола. Выход сырого 4,6-дихлор-5-(*n*-метоксибензил)пиримидина 68,5%, т. пл. 120–121° (из спирта). Найдено %: С 53,50; Н 3,70; N 10,12; Cl 26,44. $C_{12}H_{10}N_2OCl_2$. Вычислено %: С 53,55; Н 3,74; N 10,40; Cl 26,34.

Выход сырого 4,6-дихлор-5-(*n*-этоксibenзил)пиримидина 74,0%, т. пл. 78–80° (из спирта). Найдено %: С 55,04; Н 4,56; N 9,98; Cl 25,21. $C_{13}H_{12}N_2OCl_2$. Вычислено %: С 55,14; Н 4,27; N 9,88; Cl 25,04.

4,6-Ди-(R₂-амино)-5-(n-алкоксибензил)пиримидины. Смесь 0,02 моля 4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина и 0,1 моля вторичного амина в 30 мл спирта нагревают на водяной бане в течение 6–8 часов. Отгоняют спирт, прибавляют 30 мл воды, экстрагируют

эфиром и высушивают безводным серноокислым натрием. После отгонки эфира остаток при стоянии в течение 3—4 дней закристаллизовывается. Выход сырого 4,6-ди(1-пиперидино-5-(*n*-метоксибензил)-пиридина 77,8%, т. пл. 85—86° (из спирта). Найдено %: С 72,39; Н 8,16; N 14,98. $C_{22}H_{30}N_4O$. Вычислено %: С 72,10; Н 8,25; N 15,28.

Выход сырого 4,6-ди-(4-морфолино)-5-(*n*-метоксибензил)пиримидина 65,6%, т. пл. 89—90° (из спирта). Найдено %: С 64,56; Н 7,26; N 13,90. $C_{20}H_{26}N_4O_2$. Вычислено %: С 64,84; Н 7,07; N 15,11.

2-Меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины. Смесь 0,05 моля *n*-алкоксибензилмалонового эфира, 0,08 моля тиомочевины и этилата натрия (приготовленного из 0,13 г-ат натрия и 70 мл абсолютного спирта) при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6—8 часов. Затем прибавляют 125 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта (табл. 1).

2,4,6-Триокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины. Смесь 0,05 моля *n*-алкоксибензилмалонового эфира, 0,05 моля мочевины и этилата натрия (приготовленного из 0,05 г-ат натрия и 30 мл абсолютного спирта) при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Отгоняют спирт, к остатку приливают 50 мл воды и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (на конго). Кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из метанола и воды (1:1) (табл. 2).

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 II 1966

ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ 5-(Պ-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Չարորակ նորագոյացումների և լելկոզների քիմիաթերապիայում կատարվող հետազոտութլուններում հակամետաբոլիտային ուղղութլունը վերջին 10 տարիների ընթացքում ստացել է նշանակալից զարգացում: Այս ահսակետից կարևոր տեղ են գրավում պիրիմիդինի ածանցյալները:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է մի քանի 4,5,6-տեղակալված պիրիմիդինների սինթեզին:

պ-Ալկօքսիբենզիլմալոնաթթվի դիամիդները նատրիումի էթիլատի ներկալութլամբ ֆորմամիդի հետ կոնդենսացնելով սինթեզել ենք 4,6-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդիններ: Դիամիդներն ստացել ենք պ-ալկօքսիբենզիլմալոնաթթվի էսթրների և մեթանոլային ամոնիակի հազեցած լուծուլթի փոխազդեցութլամբ կատալիտիկ քանակներով նատրիումի մեթիլատի ներկա-

լուծվածքի 4,6-Նիոքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)պիրիմիդինները պիրիդինի միջավայրում ֆոսֆորի օքսիդորիդի հետ տաքացնելով ստացել ենք համապատասխան դիքլորպիրիմիդիններ: Աերջիններս ռեակցիայի մեջ ենք մտցրել երկրորդային ամինների հետ և սինթեզել 4,6-դի-N-տեղակալված պիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Вольфсон, Вопросы онкологии. Труды АМН СССР, в. 4, 235 (1952).
2. L. R. Limazzi, R. J. Kulasavage, C. L. Pirani, Blood, 1, 426 (1946).
3. W. H. Prussoff, W. L. Holmes, A. D. Welch, Cancer Res., 14, 570 (1954). W. Selbert, Ber., 80, 494 (1947).
4. F. Sörm, A. Jakobovic, L. Slechta, Experientia, 2, 7, 271 (1956). R. E. Handschumacher, A. B. Welch, Cancer Res., 16, 965 (1956).
5. J. Skoda, J. V. Hess, F. Sörm, Experientia, 13, 150 (1937). C. A. Pasternak, R. E. Handschumacher, Proc. Am. Ass. Cancer Res., 2, 4, 333 (1958).
6. R. Duschinsky, E. Plevin, K. Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., 79, 4559 (1957).
7. T. Okuda, C. C. Price, J. Org. Chem., 23, 1738 (1958). T. L. V. Ulbricht, C. C. Price, J. Org. Chem., 21, 567 (1956).
8. H. C. Koppel, R. H. Springer, R. K. Robins, C. C. Cheng, J. Org. Chem., 27, 3614 (1962).
9. H. C. Koppel, R. H. Springer, R. K. Robins, C. C. Cheng, J. Org. Chem., 27, 181 (1962).
10. Л. Ф. Ларионов, Г. И. Платонова, Вопросы онкологии, 1, 5, 36 (1955).
11. P. R. Russell, J. Am. Chem. Soc., 72, 1853 (1950).
12. А. Л. Мнджоян, В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, серия естест. и тех. наук, 8, 37 (1955).
13. P. B. Russell, G. H. Hitchings, J. Am. Chem. Soc., 74, 3443 (1952).

экзотермической реакции, так как коэффициент теплопередачи от катализатора к стенкам трубок не превышает 20—30 ккал/м² час°С. Поэтому при интенсификации процесса синтеза происходит перегрев катализатора, что приводит к его спеканию и, следовательно, падению его активности. По той же причине для увеличения полезного объема контактного аппарата не может быть рекомендовано увеличение диаметра трубок в реакторе более 50 мм.

Повышение производительности контактного аппарата механическим увеличением числа трубок приведет к значительному усложнению регулирования нормального технологического режима из-за сложности равномерного распределения газов по всем трубкам, равномерного обмыва теплоносителем всех трубок, поддержания равномерной температуры как во всех трубках, так и по высоте трубок. Кроме того, это приведет к увеличению вынужденного простоя контактного аппарата из-за увеличения длительности выгрузки катализатора из огромного количества трубок.

Из вышесказанного следует, что способ синтеза винилацетата в стационарном слое катализатора устарел и не соответствует современному уровню развития науки и техники.

Как известно, наиболее эффективными являются процессы, проводимые в жидкой фазе ввиду их высокой производительности, легкости регулирования технологических параметров, простоты аппаратного оформления и т. д. Все первоначальные работы по получению винилацетата были посвящены изучению его жидкофазного синтеза. Однако, жидкофазный синтез винилацетата не нашел практического применения из-за отсутствия подходящих и стабильных катализаторов.

Наиболее близкими к жидкофазному синтезу являются процессы, проводимые в псевдооживленном слое, или, как принято называть, в „кипящем“ слое катализатора. Многими исследователями [2] был предложен способ синтеза винилацетата в псевдооживленном слое катализатора, который нашел практическое применение в Японии и КНДР. Однако, в литературе относительно способа синтеза имеются лишь некоторые патентные данные, которые не полностью характеризуют процесс в целом.

В связи с этим представляет значительный интерес изучение важнейших параметров процесса, какими являются: объемные и линейные скорости парогазовой смеси, молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты, выбор наиболее эффективного носителя для катализатора, его грануляции и содержание ацетата цинка на нем, а также определение активности катализатора и срока его службы.

Осуществление процесса синтеза винилацетата в аппаратах с псевдооживленным слоем катализатора имеет ряд серьезных преимуществ:

1. Отпадает надобность подогрева парогазовой смеси до температуры реакции. При синтезе винилацетата в стационарном слое такой подогрев необходим, ибо в противном случае нижняя часть контактных трубок будет служить для подогрева парогазовой смеси. В случае же псевдооживленного слоя катализатора, ввиду высокого коэффициента теплопередачи от нагретого катализатора к парогазовой смеси и интенсивного перемешивания парогазовая смесь нагревается

до температуры реакции, проходя слой катализатора всего в несколько сантиметров [3].

2. Подача парогазовой смеси в реактор с температурой около 100° , вместо $180-200^{\circ}\text{C}$, позволяет $80-90\%$ тепла экзотермической реакции расходовать на нагрев парогазовой смеси прямым контактом фаз непосредственно в реакторе.

3. Значительно более высокий коэффициент теплообмена от кипящего слоя, достигающий $300-500 \text{ ккал/м}^3 \text{ час}^{\circ}\text{C}$ [4, 5], позволяет отказаться от рубашки для реактора и больших внутренних теплообменников. В случае же применения в качестве теплоносителя пара или конденсата с давлением $25-30 \text{ ат.}$, вполне достаточен лишь небольшой змеевик, установленный в „кипящем“ слое.

4. Ввиду хорошего перемешивания катализатора исключаются местные перегревы и, следовательно, спекание катализатора.

5. Осуществление загрузки и выгрузки катализатора пневмотранспортом позволяет снизить продолжительность операций с нескольких суток до нескольких часов.

6. Возможность применения высокоэффективных катализаторов.

7. Аппарат с „кипящим“ слоем катализатора при одинаковом сечении с аппаратом в стационарном слое имеет примерно в $2-4$ раза большую производительность.

Исследование процесса синтеза в псевдожиженном слое катализатора проводилось на пилотной установке, принципиальная технологическая схема которой приведена на рисунке 1.

Экспериментальная часть

Описание технологической схемы. Свежий ацетилен, проходя через огнепреградитель (1), смешивается с рециркуляционным ацетиленом и поступает на всас газодувки (2), далее проходит последовательно через маслоотделитель (3), ватный фильтр (4), хлоркальциевый осушитель (5) и поступает в испаритель (6), куда из мерника (7) подается уксусная кислота. Испаритель (6) работает по принципу полного испарения подаваемой уксусной кислоты. Парогазовая смесь с желаемым соотношением ацетилена к уксусной кислоте поступает под сетку реактора (8), представляющего собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 80 мм , высотой 2500 мм , с расширителем, установленным над его верхней частью. На сетку реактора насыпан слой катализатора. Обогрев реактора производится маслом, циркулирующим при помощи шестеренчатого насоса (13) между реактором и электроподогревателем (14). Контактная парогазовая смесь для очистки от катализаторной пыли проходит через поролитовый фильтр (9) и далее поступает на охлаждение сперва в водяной холодильник (10), а затем в рассольный (11).

Конденсат — винилацетат-сырец — собирается в сборнике (12). Количества свежего, сдуваемого и общего ацетилена измеряются рота-

метрами РС-3. Температура в реакторе замеряется термометрами, расположенными в трех точках: (нижней, средней и верхней части реактора). Перепад давления в реакторе и поролитовом фильтре замеряется дифференциальными манометрами.

Грануляция катализатора и минимальная скорость псевдооживления. С увеличением грануляции катализатора минимальная скорость псевдооживления резко возрастает. Минимальная скорость начала псевдооживления для катализатора синтеза винилацетата (ацетата цинка, нанесенного на активированный уголь) различной грануляции была рассчитана по формуле [6]:

$$Re_{п.у.} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}}$$

где

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^3} \cdot \frac{\gamma_m - \gamma_c}{\gamma_c}$$

и

$$Re_{п.у.} = \frac{W_{п.у.} \cdot d}{\nu}$$

где g — гравитационное ускорение; d — диаметр частиц, m ; ν — кинематическая вязкость, $m^2 \text{сек}^{-1}$; γ_m и γ_c — удельный вес катализатора и парогазовой смеси $кг \cdot м^{-3}$; $W_{п.у.}$ — минимальная скорость псевдооживления.

Полученные при этом результаты в виде графика приведены на рисунке 2. Расчеты проводились для смеси ацетилена и уксусной кислоты, взятых в молярном соотношении 6:1 и температуре $200^\circ C$. Так как в промышленных реакторах высота слоя катализатора может составлять не более 2,5—3 метров, то для обеспечения времени контакта между газом и катализатором порядка 15—20 секунд скорость газа должна быть 0,15—0,20 $м/сек$. При такой скорости могут быть псевдооживлены частицы с диаметром не более 0,7—0,8 $мм$. Однако, учитывая малую устойчивость кипящего слоя, возможность каналообразования и низкий коэффициент теплопередачи между псевдооживленным слоем и теплоносителем в начальной области псевдооживления, необходимо работать при скоростях, превышающих минимальную скорость псевдооживления в 1,5—2 раза. Следовательно, при скорости парогазовой смеси в реакторе 0,15—0,20 $м/сек$., принимая двукратный запас для интенсивного кипения, минимальная скорость псевдооживления не должна превышать 0,07—0,10 $м/сек$. При такой минимальной скорости псевдооживления в „кипящем“ слое могут находиться частицы с грануляцией 0,4—0,5 $мм$.

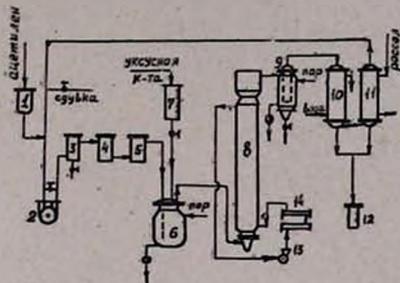


Рис. 1. Технологическая схема пилотной установки: 1 — огнепреградитель, 2 — газодувка, 3 — маслоотделитель, 4 — фильтр, 5 — осушитель, 6 — испаритель, 7 — мерник, 8 — реактор, 9 — поролитовый фильтр, 10 — водяной холодильник, 11 — рассольный холодильник, 12 — сборник сырья, 13 — шестеренный насос, 14 — электроподогреватель.

Исходя из вышеизложенного, можно считать наиболее приемлемой грануляцией катализатора 0,25—0,50 мм.

Все описанные ниже эксперименты проводились с катализатором указанной грануляции.

Отклонения экспериментально определенных минимальных скоростей оживления (рис. 3) для катализатора с грануляцией 0,25—0,50 мм как в потоке азота, так и ацетилена при различных температурах не превышают $\pm 10\%$ от расчетных, что является вполне удовлетворительным результатом.

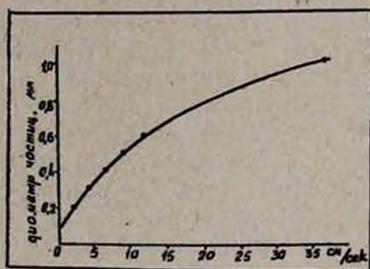


Рис. 2. Зависимость минимальной скорости pseudo-оживления от диаметра частиц.

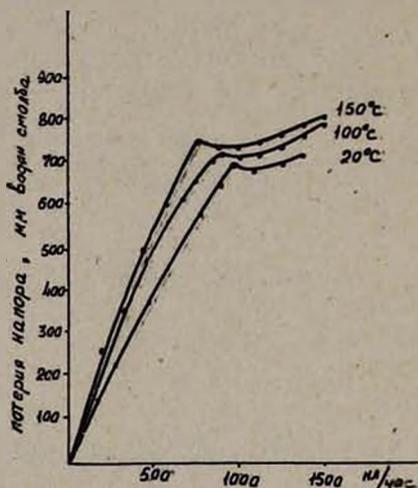


Рис. 3. Зависимость перепада давления в слое катализатора от подачи азота.

Испытание различных активированных углей в качестве носителя для катализатора. В настоящее время в качестве катализатора для парофазного синтеза винилацетата используется, как уже было отмечено, ацетат цинка, нанесенный на активированный уголь. В данном случае катализатором является комплекс ацетата цинка и активированного угля, так как ни ацетат цинка и ни активированный уголь, взятые в отдельности, не обладают каталитическими свойствами [7]. Следовательно, природа активированного угля должна оказывать существенное влияние на активность катализатора. Для нахождения наиболее эффективной марки угля была проведена серия опытов с использованием катализатора, приготовленного на основе активированных углей марок АГ-3, АГ-5, АР-3, АГК-1 и АГК-2.

Содержание ацетата цинка в приготовленных катализаторах составляло 24—26%, а в случае АГ-5 — 34%.

В реактор загружалось 4,8 л испытуемого катализатора, что составляло 1 м неподвижного слоя, который переводился в pseudo-оживленное состояние подачей парогазовой смеси уксусной кислоты и ацетилена. Синтез винилацетата начинался при температуре 165—

168° и проводился с непрерывным подъемом температуры. Во время всего синтеза ежечасно определялось содержание уксусной кислоты в получаемом винилацетате-сырце.

Зависимость активности катализатора от природы активированного угля при различных температурах изображена в виде графика на рисунке 4.

В этой серии опытов молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты составляло 6:1, а объемная скорость парогазовой смеси 270 л/л катализатора · час.

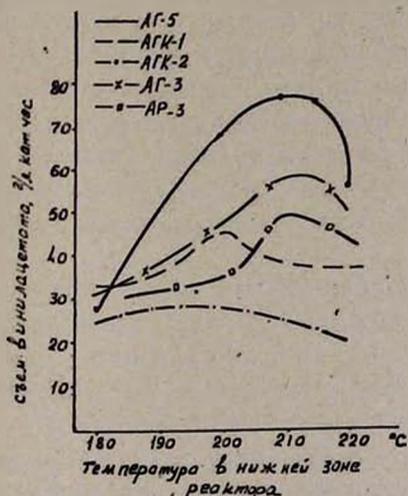


Рис. 4. Зависимость активности катализатора от температуры и природы активированного угля.

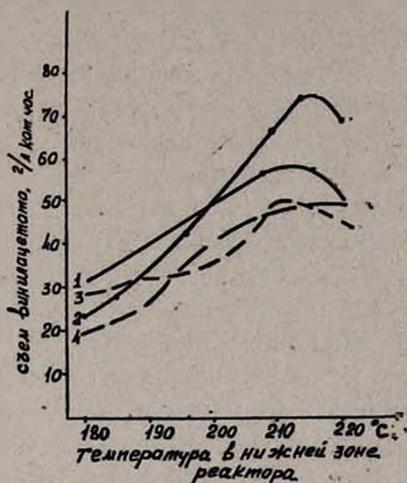


Рис. 5. Зависимость активности катализатора от концентрации ацетата цинка. 1 — АГ-3 $Zn(OAc)_2$ — 24,1%, 2 — АГ-3 $Zn(OAc)_2$ 31,8%, 3 — АР-3 $Zn(OAc)_2$ 24,5%, 4 — АР-3 $Zn(OAc)_2$ 31,8%.

Из приведенных данных видно, что 1) по каталитической эффективности испытанные активированные угли как носители для катализатора синтеза винилацетата располагаются в следующий ряд: АГ-5, АГ-3, АР-3, АГК-2, 2) все катализаторы имеют максимум активности, после чего активность падает. Так, в случае активированных углей АГ-5, АГ-3 и АР-3 максимум активности достигается при 210—213°, а в случае АГК-1 и АГК-2 при 196—201°.

Влияние концентрации ацетата цинка на активность катализатора. Содержание ацетата цинка оказывает существенное влияние на активность катализатора. Для определения оптимальной концентрации ацетата цинка были проведены синтезы с применением катализаторов на основе активированных углей АГ-3 и АР-3 с содержанием 24,1 и 31,8% ацетата цинка.

Полученные результаты в виде графика приведены на рисунке 5.

Из приведенных данных видно, что для обоих носителей в интервале 180—195° катализаторы с содержанием 24% ацетата цинка:

более активны. В дальнейшем, особенно в интервале $205-220^{\circ}$, активность катализатора на угле АГ-3, содержащего 31,8% ацетата цинка, значительно выше, чем у катализатора, содержащего 24,1%.

Учитывая, что основная нагрузка на катализатор приходится в интервале $200-220^{\circ}$, необходимо применять катализатор на угле АГ-3, содержащий 30—32% ацетата цинка.

Сравнительно низкая активность катализатора с содержанием 32% ацетата цинка при $180-195^{\circ}$, возможно, объясняется тем, что она превышает оптимальную концентрацию, равную, по-видимому, 24—26%. Поэтому при использовании катализаторов с более высоким содержанием ацетата цинка максимальная активность достигается по мере снижения содержания ацетата цинка до оптимального за счет его уноса. При использовании же катализаторов с начальным содержанием ацетата цинка 24—26% сравнительно большая активность наблюдается в начальной стадии процесса, а в дальнейшем, из-за уноса ацетата цинка с катализатора, его содержание снижается ниже оптимального, и поэтому его максимальная активность оказывается ниже, чем в первом случае.

В пользу этого предположения свидетельствуют результаты анализов обработанных катализаторов: в последнем случае концентрация ацетата цинка снижается с 24—25% до 15—16%, а в первом — с 32% до 21—22%. Однако, падение активности катализатора со временем является результатом не только уноса ацетата цинка; оно связано и со смолообразованием на поверхности катализатора. Следует также отметить, что в случае применения катализатора с высоким содержанием ацетата цинка срок его службы увеличивается на 7—10 дней.

Катализатор с содержанием ацетата цинка около 40% малоактивен, что, по-видимому, является результатом забивки пор угля; он отличается также своим внешним видом; имеется белый налет кристаллов ацетата цинка и „седина“ на поверхности катализатора.

Влияние скорости подъема температуры на активность катализатора. При предыдущих синтезах подъем температуры в реакторе до 200° осуществлялся за 10—12 суток, т. е. по 2—2,5° за сутки. В этот период катализатор имел невысокую производительность. Вообще, по литературным источникам известно, что при работе в стационарном слое катализатор нельзя быстро доводить до наиболее активных температур из-за его дезактивации. Во время синтезов было замечено, что происходит как унос ацетата цинка с катализатора, так и образование полимеров на его поверхности, количество которых прямо пропорционально длительности процесса. Для проверки предположения, что быстрый подъем температуры до 200° уменьшит количество образующихся на поверхности катализатора полимеров и приведет к увеличению производительности катализатора был проведен синтез с ежесуточным подъемом температуры в реакторе на 5° . Полученные результаты приведены на рисунке 6.

Из приведенных данных видно, что при быстром подъеме температуры до 200° производительность катализатора в течение первых 12 суток, по сравнению с синтезом с медленным подъемом температуры, возрастает примерно в 2—3 раза, а общая производительность за весь синтез возрастает на 15—20%.

Влияние молярного соотношения ацетилена и уксусной кислоты. Представляет большой практический интерес определение

влияния молярного соотношения ацетилена и уксусной кислоты на производительность катализатора. С этой целью проводились опыты при $180, 190, 200, 210$ и 220° и постоянной объемной скорости парогазовой смеси 270 л/л-кат-час , в которых молярное соотношение ацетилена и уксусной кислоты изменялось в пределах от 4:1 до 8:1. Полученные в этой серии опытов результаты приведены на рисунке 7.

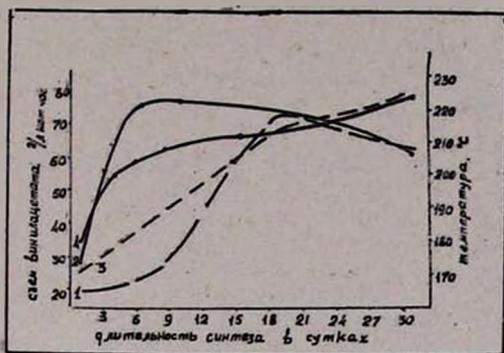


Рис. 6. Зависимость активности катализатора от скорости подъема температуры: 1, 2 — съём винилацетата, 3, 4 — температура в реакторе.

Из приведенных данных видно, что производительность катализатора несколько возрастает с увеличением парциального давления ацетилена. Аналогичные данные были также получены Мицутани [8], который, исследуя кинетику синтеза винилацетата на древесном активированном угле, пропитанном ацетатом цинка, нашел, что скорость реакции зависит от парциального давления ацетилена и не зависит от парциального давления паров уксусной кислоты. Такое совпадение результатов указывает, что при замене древесного активированного угля каменноугольным кинетика процесса синтеза винилацетата не изменяется.

Влияние объемной скорости парогазовой смеси на производительность катализатора. Как известно, производительность катализатора зависит от объемной скорости парогазовой смеси. Для нахождения оптимальной объемной скорости парогазовой смеси был проведен синтез при постоянном молярном соотношении ацетилена и уксусной кислоты 6:1 и различных объемных скоростях. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси при различных температурах приведена на рисунке 8. Из приведенных данных видно, что с увеличением объемной скорости парогазовой смеси с 180 до 365 л/л-кат. час производительность катализатора возрастает на 10—15%. Дальнейшее увеличение объемной скорости, по-видимому, не экономично, так как приведет к снижению конверсии уксусной кислоты и образованию винилацетата сырца с со-

держанием непрореагировавшей уксусной кислоты более 65—70%. Ректификация же такого сырья приведет к значительному увеличению

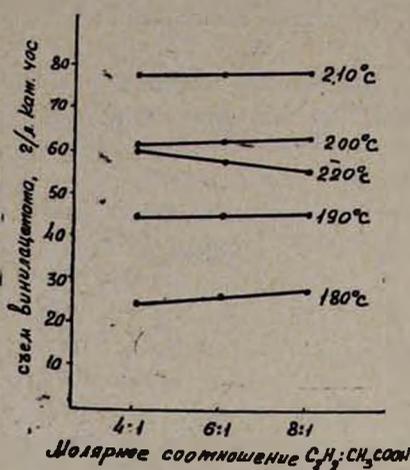


Рис. 7. Зависимость производительности катализатора от молярного соотношения ацетилен и уксусной кислоты.

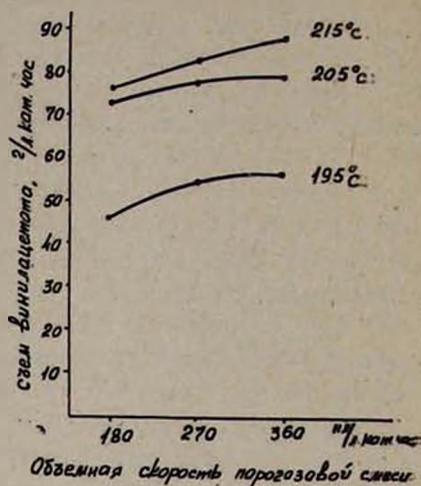


Рис. 8. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости парогазовой смеси.

нагрузки на реактификационные колонны, по сравнению с обычным сырьем, содержащим не более 40—50% уксусной кислоты.

Армнихимпроект

Поступило 15 VII 1965.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԿԵՂՄ-ՀԵՂՈՒԿԱՑՐԱՍԾ ՇԵՐՏՈՒՄ

Վ. Ե. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ,
Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի սինթեզի վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունը «եռացող» շերտում:

Ցույց են տրված եռացող շերտում վինիլացետատի սինթեզի առավելությունները ստացիոնարի նկատմամբ: Պարզված է, որ վինիլացետատի սինթեզի համար ներկայումս արտադրվող ակտիվացրած ածուխներից պիտանի են ԱԳ-5 և ԱԳ-3 մակնիշի ակտիվացրած ածուխները:

Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ուսումնասիրված սահմաններում կատալիզատորի արտադրողականությունը կախված չէ ացետիլենի և քացախաթթվի հարաբերությունից, այլ աճում է գազ-գոլորշի խառնուրդի ծավալային արագության աճի հետ միասին:

Որոշված է եռացող շերտի համար կատալիզատորի օպտիմալ գրանուլացիան և ցինկի ացետատի օպտիմալ պարունակությունը:

Ուսումնասիրված է սեպտորում ջերմաստիճանի բարձրացման արագության ազդեցությունը կատալիզատորի արտադրողականության վրա: Ցույց է տրված, որ ջերմաստիճանի արագ բարձրացումը մինչև 200° ավելացնում է կատալիզատորի ընդհանուր արտադրողականությունը և կատալիզատորի կյանքը երկարացնում 15—20%₀-ով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

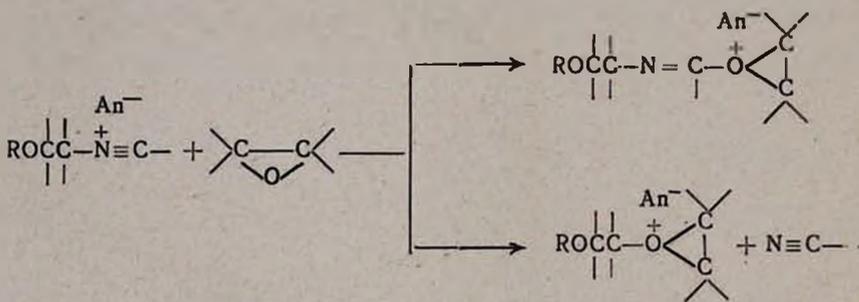
1. Klätte, Герм. пат. 271.381. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. т. I, Изд. АН СССР, М., 1960.
2. К. Murakami, Т. Morimoto, Яп. пат., 2874, 1950 [С. А., 47, 2765 (1953)]; J. Furukawa, Т. Omas, J. Ueki, Chem. High. Polymers (Japan) 8, 111 (1951) [С. А., 47, 7436 (1953)]; J. Furukawa, Chem. High. Polymers (Japan) 9, 7 (1952) [С. А., 48, 909 (1954)]; К. Kawamichi, Яп. пат., 1863, 1953 [С. А., 48, 4731 (1954)]; Н. Noguchi, Яп. пат., 6111, 1955 [С. А., 51, 16517 (1957)]; Бельг. пат., 553.012, 1957 [С. А., 53, 19884 (1959)]; F. Braconier, H. Le Bihan, Англ. пат., 795.287, 1958 [С. А., 53, 15981 (1959)]; М. Esayan, D. Costescu, С. Balaban, P. Precup, M. Curca, Rev. Chim. (Bucharest) 9, 427 (1958) [С. А., 55, 10307 (1961)]; Kurasaki Rayon Co Ltd. Англ. пат., 910087, 1962 [С. А., 58, 6699 (1963)].
3. F. Joseph, Chem. Eng. 69, 20 (1962).
4. H. Mickle, Ch. Trilling, Ind. Eng. Chem., 41, 1135 (1949).
5. A. Baerg, Chem. Eng. Progr., 47, 401 (1951).
6. В. Д. Горошко, Р. Розенбаум, О. Тодвос, Известия вузов, Нефть и газ, 1958, № 1, 125.
7. Т. Komiyami, А. Mitsutani, Nippon Kagaku Zasshi, 80, 890 (1959) [С. А., 55, 4348 (1961)].
8. А. Mitsutani, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 508 (1960) [С. А., 56, 313 (1962)].

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.952.6

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

На основе закономерностей сополимеризации нитрилов с эпоксидами [1, 2] и имеющихся данных о влиянии заместителей на активность нитрилов при их сополимеризации с эпоксидами под действием хлористого цинка и четыреххлористого олова, которые показывают, что электроотрицательные группы (хлор, фтор) не только не уменьшают активность нитрилов (вернее, количество нитрила в сополимере), но в большинстве случаев увеличивают ее, предполагается, что во время катионной сополимеризации мономеров с неподеленной парой электронов в реакционной группе возможны реакции замещения концевых растущих групп. В случае сополимеризации нитрилов с эпоксидами это можно выразить следующей схемой.



В пользу такой реакции говорят и литературные данные относительно методов синтеза и химических свойств ониевых соединений [3, 4].

Замещение в алкилнитриловом ионе нитрильной единицы эпоксидом с образованием свободного нитрила подтверждено прямым опытом. Получен гексахлорантимонат N-этилацетонитриля $[(C_2H_5-N^+ \equiv C-CH_3)SbCl_6^-]$ и исследована его реакция с эпихлоргидрином в вакууме (3 мм) в условиях перегонки части эпоксида. Полученный дистиллат перегнан под давлением 680 мм рт. ст. до 112°C. Он содержит 0,6—0,8% азота. Дистиллат и смесь ацетонитрила с эпихлоргидрином поглощают при 2247 и 2290 cm^{-1} (поглощение $-C \equiv N$ группы ацетонитрила).

Инфракрасные спектры записаны на спектрофотометре UR-10 сотрудниками ЦНИ физико-технической лаборатории АН АрмССР Киракосян и Саргисян, за что выражаем им глубокую благодарность.

А. А. ДУРГАРЯН
Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный
университет

Поступило 13 XI 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, *Высокомолекулярное соединение*, 5, 28 (1963); *Изв. АН АрмССР*, ХН, 18, 139 (1965); *Высокомолекулярное соединение*, 8, 1326 (1966).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, *Высокомолекулярное соединение*, 8, 1321 (1966).
3. H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sesse, H. Schrodt, J. Spille, *Chem. Ber.*, 89, 2060 (1956).
4. H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, *Lieb. Ann.*, 632, 38 (1960).

К ВОПРОСУ О ДЕЗАМИНИРОВАНИИ АМИНОКИСЛОТ В ПОЧЕЧНОЙ ТКАНИ

Несмотря на многочисленные исследования по проблеме дезаминирования аминокислот, эта проблема пока остается в центре внимания современной биохимии. Рядом исследователей было установлено, что в почечной ткани глицин дезаминируется особым ферментом — глицин-оксидазой, а остальные *L*-аминокислоты путем трансаминирования переносят свою аминогруппу на α -кетоглутаровую кислоту с образованием *L*-глутаминовой кислоты, которая дезаминируется глутаминодегидрогеназой. Однако, многочисленными исследованиями установлено, что действие этого фермента, как в почечной, так и в других тканях смещено в сторону синтеза глутаминовой кислоты (из α -кетоглутаровой кислоты и аммиака).

В настоящее время основным источником аммиака мочи считается глутамин, который образуется в других тканях из аммиака и глутаминовой кислоты, а в почечной ткани подвергается дезамидированию с освобождением свободного аммиака, который путем секреции выделяется в канальцевую жидкость. Глутаминовая кислота переносится с кровью в другие ткани для повторения цикла.

Наши исследования показали, что дезаминирование ряда *L*-аминокислот в почечной ткани в значительной мере зависит от того, в каком виде она инкубируется. Печеночная, мышечная и мозговая ткани при инкубировании с различными аминокислотами как в виде срезов, так и в виде гомогенатов не дают прироста аммиака. Гомогенаты почечной ткани (корковый и мозговой слои) при инкубировании с различными *L*-аминокислотами также не дают прироста аммиака. Однако, срезы почек с большой активностью дезаминируют *L*-глутаминовую и *L*-аспаргиновую кислоты, а также аргинин и гамма-аминомасляную кислоту (табл. 1). *L*-Аланин, -гистидин и -триптофан дают незначительный прирост аммиака. Очень высокий прирост аммиака наблюдается от глутамина. Следует отметить, что в почечной ткани источником аммиака может быть также и аспарагин.

Интересно отметить, что глутаминовая и аспарагиновая кислоты интенсивно дезаминируются только в корковом слое почек, в мозговом же слое этого не наблюдается, а между тем глутамин и аспарагин дезамидируются как срезами, так и гомогенатом обоих слоев почек.

Результаты наших исследований показывают, что в почечной ткани источником аммиака помимо глутамина, как это считалось до

Таблица 1

Аммиакобразование почечной тканью при инкубировании с различными *l*-аминокислотами (в гаммах/г ткани/час)

		Контроль	Глютамин- новая кис- лота	Аспараги- новая кис- лота	Аргинин	Аланин	Триптофан	Гистидин	Глютамин	Аспарагин	Гамма-ами- номасляная кислота
Почечная ткань	гомогенат	153	180	152	161	160	—	—	650	350	165
	срезы	206	370	406	270	237	232	247	690	294	320

последнего времени, может быть также и ряд других *l*-аминокислот, как *l*-глютаминная, -аспарагиновая, -аргинин, а также и -аспарагин. Другие ткани (печеночная, мышечная и мозговая) не дают прироста аммиака при инкубировании их в присутствии упомянутых *l*-аминокислот. В почечной ткани эти аминокислоты подвергаются дезаминированию, однако, это явление связано с целостностью почечных клеток. По-видимому, интенсивное дезаминирование *l*-аминокислот срезами почечной ткани связано с морфологической особенностью целостности клеточных мембран почечной ткани, что обеспечивает удаление аммиака из клеток, который является ингибитором процесса дезаминирования. Результаты исследования показывают, что глютаминная и аспарагиновая кислоты дезаминируются разными ферментами.

Исследования по изысканию других источников аммиака в почечной ткани (и в других тканях) и выяснению механизма этого интересного явления продолжаются.

А. С. ОГАНЕСЯН

Институт биохимии
АН АрмССР

Поступило 19 XII 1966

ՔՆՆՍԱԴՕՑՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ԳՐՕԽՈՍՈՒԹՅՈՒՆ

**ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԻՏՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՍՎԱՐԱՆՑԻ ՀԱՆՔԱՔԱՐԻ ՀԱՐՍՏԱՑՄԱՆ
 ՊՈՉԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ԿԱՊԱԿՑՈՒԹՅԱՄՔ**

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ Քիմիական տնտեսագրի հ. 17, № 5, հ. 18, № 1 և Չ պրակներում Ա. Հ. Ալչուջյանի և աշխատակիցների հոդվածներում հեղինակները նպատակ են դրել արդյունավետ կերպով իրագործել սվարանցի երկաթահանքի մագնիսական հարստացումով ստացված մնացորդների՝ պոչերի կոմպլեքսային օգտագործումը:

Այդ հոդվածներում տեղ են գտել էական թերութուններ, որոնց վրա ցանկանում ենք կանգ առնել:

Այդ աշխատանքներում բացակայում է պոչերի լրիվ բնութագրեր՝ ֆազային և քիմիական լրիվ անալիզները, իսկ որոշված էլեմենտների ընդհանուր գումարը չի անցնում 91,8⁰/₀-ից: Հիդրոսկոպիկ շուրը չպետք է բերվեր 1 ադյուսակի տվյալներում (17, 5, էջ 377), քանի որ անալիզի ենթարկված մնացորդները 105—110°-ներում նախօրոք չորացվել են և ապա ենթարկվել անալիզի: Սվարանցի հանքի անալիզում բերված ընդհանուր երկաթի՝ $Fe^{++} + Fe^{+++}$ -ի տվյալները չեն համապատասխանում իրար: Միայն պոչերից մեկումն է որոշվել ալյումինիումի օքսիդը. ոչ մեկում չեն որոշվել MnO , P_2O_5 , SO_3 , V_2O_5 , Na_2O , K_2O և, մասնավորապես, նիկելը և կոբալտը: Աշխատանքի հեղինակներին չի հետաքրքրել նաև, թե ինչ է ներկայացնում մինչև 10,4⁰/₀ շիկացման կորուստը պոչերում:

Պետք է նշել, որ Մետալուրգիայի հետազոտական ինստիտուտում կատարված պոչերի անալիզի տվյալները բազմաթիվ դեպքերում չեն համընկնում առաջին ադյուսակի տվյալների հետ, այսպես՝

Պոլիտեխն. ինստիտուտի տվյալները	Մետալուրգիայի ինստիտուտի տվյալները
Ալյումինիումի օքսիդ 2,79 ⁰ / ₀	մինչև 10,4 ⁰ / ₀
Շիկացման կորուստ 10,5 ⁰ / ₀	մինչև 2 ⁰ / ₀
Միլիկահող մինչև 37,62 ⁰ / ₀	մինչև 38,75 ⁰ / ₀
Ընդհանուր երկաթ 13,3 ⁰ / ₀	մինչև 10,3 ⁰ / ₀
Կալցիումի օքսիդ 0,77 ⁰ / ₀	մինչև 3,15 ⁰ / ₀

Այսպիսով ակնհայտ է, որ հեղինակները իրենց աշխատանքի ընթացքում միշտ օգտվել են թերի բաղադրություն ունեցող պոչերից, չեն ունեցել «բնորոշ» նմուշ և անորոշ հիմքերի վրա են կառուցել պոչերի քիմիական վերամշակման աշխատանքների ամբողջ կոմպլեքսը:

Պարզվում է նաև, որ պոչերի ուսումնասիրմամբ ղրաղվել են նաև Մետալուրգիայի հետազոտական ինստիտուտում (1962 թ. հաշվետվությունը)

ներառյալ պոչերի մշակումը թթուներով և ալկալիներով: Հետաքրքիր է, որ հողվածի հեղինակները այդ հաշվետվութունից վերցրել են պոչերի գրանուլոզափական կազմի վերաբերյալ տվյալները, չնշելով աղբյուրը և նրա հեղինակին:

Գրախոսվող հողվածի հեղինակները՝

1. 1—9 աղյուսակներում ցույց չեն տվել, թե սվարանցի պոչերը աղաթըթվով մշակելիս անլուծելի մասը ֆիլտրելուց և լվանալուց հետո ինչ ժամանակ ֆիլտրատ է ստացվում, որից ո՞ր մասն են կազմում լվացման ջրերը:

2. Չի կատարված ֆիլտրատի լրիվ անալիզը, հետևաբար ցույց չի տված, թե ալյումինիումը, սիլիցիումը, կալցիումը, տիտանը, մանգանը, նիկելը, կոբալտը, ֆոսֆորը և այլն որքանով են անցել ֆիլտրատ:

Տրված են ֆիլտրատի մեկ լիտրի վրա հաշված միայն երկաթի, մագնեզիումի, որոշ պեպերում՝ նաև ալյումինիումի գրամները, ինչպես նաև անլուծելի մասը: Նույնիսկ այսպիսի սահմանափակ տվյալները զերծ չեն սխալներից, այսպես՝

ա) Անհասկանալի է, թե երրորդ և չորրորդ աղյուսակների տվյալները ո՞ր պոչի մշակման արդյունքն են (հ. 17, № 5):

բ) 50 գ պոչը մշակելուց, ֆիլտրելուց և չորացնելուց հետո ստացվել է 20—21 գ անլուծելի մաս, որը շիկացնելուց հետո կորցրել է կռի մոտ 15%⁰-ը: հետևաբար, անլուծելի մասը կազմում է 17—18 գ, այդ նշանակում է, որ ֆիլտրատ է անցել 32—33 գ լուծելի նյութ. ֆիլտրատում որոշված նյութերի գումարը կազմում է 26,3 գ, հեղինակներին չի հետաքրքրել, թե ինչ է ներկայացնում լուծույթում մնացած 6,7 գ նյութը:

3. Ըստ չորրորդ աղյուսակի տվյալների, ֆիլտրատում ընդհանուր երկաթը կազմում է 5,47, R_2O_3 ՝ 10,46, Al_2O_3 ՝ 2,76 գ: Նույնիսկ այս տվյալներում կան հակասութուններ. այսպես՝

ա) 50 գ պոչից ստացվել է 2,76 գ ալյումինիումի օքսիդ. նշանակում է, եթե ամբողջ ալյումինիումն անցած լինի ֆիլտրատ, ապա 100 գ պոչի համար նա պետք է կազմի 5,52 գ, մինչդեռ 1 աղյուսակի տվյալներում այն կազմում է 2,79 գ:

բ) 50 գ պոչից ստացվել է 10,46 գ R_2O_3 . Եթե այս թվից հանենք ընդհանուր երկաթը, հաշված Fe_2O_3 -ի վրա, ապա ալյումինիումի օքսիդը կկազմի 10,46—8,75=1,71 գ, մինչդեռ ըստ 4-րդ աղյուսակի այն կազմում է 2,76 գ:

գ) 100 գ պոչից պետք է լուծույթ անցած լինի 10,94 գ երկաթ: Երկաթի հիքն այս տվյալի հիման վրա հաշվելիս առաջին նմուշի համար կազմում է 97,0, երկրորդ նմուշի համար 88,2, երրորդ նմուշի համար՝ 82,20%⁰: Պարզ երևում է, որ այս տվյալներից ոչ մեկը չի համընկնում 4-րդ աղյուսակում բերված 91,50%⁰ ելքին:

դ) Մագնեզիումի օքսիդն ըստ 4-րդ աղյուսակի կազմում է 15,83 գ: Եթե ելքը հաշվենք պոչի առաջին նմուշի համար, այն կազմում է 105, երկրորդի համար 108, երրորդի համար 102%⁰: Դարձյալ թվերից ոչ մեկը չի համապատասխանում աղյուսակի տվյալներին:

Նույն կարգի սխալներ կան նաև առաջին աշխատանքի 5, 6, 7, 8 և 9, ինչպես նաև երկրորդ և երրորդ աշխատանքների (հ. 18 № 1 և 2) մի քանի աղյուսակների տվյալներում, որոնց վրա ավելորդ է կանգ առնել:

Առաջին և երկրորդ աշխատանքների հիման վրա հեղինակները մշակել են նաև 500 գ պոչից մագնեզիումի օքսիդի և այլ նյութերի ստացման մի ամբողջ կոմպլեքս (հ. 18, № 3), կազմել են նաև 1000 կգ պոչի համար նյութերի լրիվ ծախսի գործակիցներն ու առաջարկել են նաև քիմիական կոմպլեքսային վերամշակման մի ամբողջ սխեմա (էջ 323):

Հեղինակներն ուսումնասիրել են մաքուր լուծույթներից ամոնիումի կարբոնատով մագնեզիումի նստեցման պայմանները: Եթե փորձերը կատարվեն երկաթի, ալյումինիումի, նիկելի, կորալաի, տիտանի, մանգանի առկայությամբ, ապա մագնեզիումի ելքը կկազմեր ոչ թե 79—95% (աղյուսակ 1), այլ ավելի պակաս:

Հայտնի է, որ $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ նստվածքը չի պատկանում մագնեզիումի շատ դժվարալուծ նյութերի շարքին: Հայտնի է նաև, որ զգալի քանակով ամոնիումի քլորիդի առկայությամբ մագնեզիումն առհասարակ նստվածք չի տալիս. այդ նշանակում է, որ նշված պայմաններում մագնեզիումի զգալի քանակները պետք է մնան ֆիլտրատում: 50 գ մնացորդի հետ կատարված փորձերում ցույց չի տրված, թե հիդրօքսիդների, ինչպես և նիկել-կորալաի, նստվածքը ինչպես է բաժանվել լուծույթից, նրանցում մնացել են արդյոք մագնեզիում կամ այլ նյութեր:

3-րդ աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ ստացվել է 1500 մլ ֆիլտրատ $pH=0,5$: Այդ նշանակում է, որ լուծույթում դանվում է աղաթթվի զգալի ավելցուկ: Ցույց չի տրված, թե ամոնիումի կարբոնատից որքան է պահանջվել լուծույթի pH -ը 0,5-ից 6-ի վերլուծելու և հիդրօքսիդները նստեցնելու համար: Ցույց չի տրված թե որքան ամոնիումի սուլֆիդ և ջրածնի պերօքսիդ է ծախսվել, թե որքան R_2O_3 է ստացվել:

Անհավանական է, որ մագնեզիումի իոնները լուծույթից ամոնիումի կարբոնատով ձեռացնելու համար ամոնիումի հիդրօքսիդի և ամոնիումի աղերի առկայությամբ լուծույթի pH -ը հնարավոր լինի հասցնել 10,5—11-ի. չէ որ 0,1 մոլ/լ ամոնիումի հիդրօքսիդի pH 11,2 է, իսկ ամոնիումի աղերի առկայությամբ այն սուր կերպով իջնում է:

Թվական տվյալներով ցույց չի տրված, թե 500 գ պոչից որքան անլուծելի մաս և որքան երկաթի օքսիդ է ստացվել: Սակայն 6-րդ աղյուսակից երևում է, որ անլուծելի մասը կազմում է 500 կգ, իսկ երկաթի օքսիդը 148 կգ (100%-ոց):

5-րդ և 6-րդ աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ՝

ա) Ստացվել է 500 գ 99,33%-անոց ամոնիումի քլորիդ. ոչ մի տեղ ցույց չի տրված, թե այն ինչ ճանապարհով է ստացվել:

բ) Մոտավորապես 760 գ ամոնիումի կարբոնատ է ծախսվել (զգալի քանակներով նաև ամոնիակ) լուծույթում գտնված 125,71 գ մագնեզիումը նստեցնելու վրա: Անշուշտ որոշ քանակով էլ ամոնիումի կարբոնատ է ծախսվել լուծույթի pH -ը 0,5-ից 6-ի հասցնելու և հիդրօքսիդները նստեցնելու վրա: Այդ նշանակում է, որ մոտավորապես 1000 գ ամոնիումի կարբոնատ պետք է ծախսված լինի:

գ) Ստացվել է 740 գ օդային չորության $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$, եթե այն լինի քիմիապես մաքուր (անհավանական է), ապա նրանից պետք է ստացվեր 100 գ մագնեզիումի օքսիդ: Անհասկանալի է, որ նրանից ինչպես

է ստացվել 125,5 զ մազնեղիումի օքսիդ ու այն հիման վրա հաշվվել 99,75%⁰ ելք:

Ելնելով աղյուսակում բերված 91,53 տվյալից, ելքը կազմում է 93,80%⁰:

դ) Ստացվել է մոտ 15 զ նիկել և կոբալտ պարունակող կոնցենտրատ կամ ըստ Ե-րդ աղյուսակի՝ 30 կգ*: Հողվածների հեղինակներն առհասարակ պուլց չեն սովել, որ պոչերում գտնվում են նիկել և կոբալտ: Ե-րդ աղյուսակից երևում է, որ ստացվել է 500 կգ անլուծելի մաս (հեղինակները նրան անվանում են սիլիկազել), որը նախորդ աշխատանքներում դարձյալ չի դրսևորված:

և) Ստացվում է 294 կգ 91,53%⁰ մազնեղիումի օքսիդ, որը կազմում է 269 կգ քիմիապես մաքուր մազնեղիումի օքսիդ: Այդ նշանակում է, որ մազնեղիումի օքսիդի ելքը կազմում է մոտավորապես 92%⁰ և ոչ թե 90,75%⁰:

զ) Քանի որ կատարված հետազոտություններից ոչ մեկով ցուլց չի սրված, թե ինչպե՞ս և որքա՞ն ամոնիումի քլորիդ է ստացվել, ապա 1000 կգ ամոնիումի քլորիդի ելքը նույնպես չի դրսևորվում:

Այս բոլոր տվյալներն ասում են այն մասին, որ 1000 կգ պոչի մշակման հիման վրա կատարված հաշվարկումները հիմք չեն կարող ծառայել ևղրակացություններ անելու համար: Նույնը կարելի է ասել նաև պոչերի կոմպլեքսային վերամշակման սխեմայում բերված բարդ ուղիների մասին, որոնք լոկ մտահղացումներ են:

Սվարանցի հանքի մազնիսական հարստացումով ստացված պոչերը քիմիական ճանապարհով մշակելու և օգտագործելու առաջարկված եղանակը զուրկ է որևէ գիտական հիմունքից:

Նյութերի իրական բաղաձայնից և քիմիական վերամշակման ամբողջ կոմպլեքսից ելնելով, նշված եղանակը չի կարող տնտեսական որևէ նշանակություն ունենալ:

Գ. ԳԱԼՏԱՅԱՆ

Հայկական գյուղատնտեսական
ինստիտուտ

Ստացվել է 23 8 1966

* Այս կոնցենտրատում գտնվում է մոտ 4,5 կգ նիկել և կոբալտ: