

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՊՐԱՆՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս: Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմսյան

Ազգայ. խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.73+546.57+546.97

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДсорбЦИОННЫХ
 КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

XV. Rh—Ag КАТАЛИЗАТОРЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

А. А. АЛЧУДЖАН, Н. З. ЕДИГАРЯН и М. А. МАНТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 I 1968

Изучена каталитическая активность совместно адсорбированных Rh—Ag/SiO₂ катализаторов гидрирования бензола, содержащих в качестве постоянного компонента 1,0, 0,5 и 0,2% Rh от веса носителя и переменные количества серебра (от 20 до 90 ат. %). В случае содержания 1,0 и 0,5% Rh кривые «активность—состав» для указанных катализаторов проходят через минимум и максимум. При содержании же 0,2% Rh в катализаторе, с повышением процентного содержания Ag активность катализаторов снижается сначала резко, а затем медленно.

Исследовано также влияние серебра на активность Rh (1,0%/SiO₂ адсорбционных катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением солей родия и серебра. Показано, что активность вышеуказанных катализаторов понижается с увеличением процентного содержания серебра в них. Обнаружено, что в случае последовательной адсорбции и последовательного восстановления сначала соли родия, а затем серебра катализаторы оказываются менее активными, чем катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала соли серебра, а затем родия.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Изучение каталитических систем в виде адсорбционных катализаторов представляет большой интерес для выяснения ряда вопросов, связанных с формированием этих катализаторов и их активированием. Родий в этом отношении важен, так как постепенно расширяется его применение как катализатора. Так как родий является одним из самых дорогих платиновых металлов, то он, обычно, применяется в качестве катализатора на носителях, что делает более настоящим изучение таких адсорбционных катализаторов, как Rh—Ag, Rh—Cu и т. п. на различных носителях. Нами начаты соответствующие исследования.

Родий и серебро взаимно почти не растворяются или растворяются в ничтожной степени [1]. Полагают, что растворимость родия в серебре составляет 0,1—0,5% при температуре выше 500°. Растворимость же серебра в родии не превышает 5%; при 1400° она может достигнуть 10%. То обстоятельство, что родий и серебро не образуют непрерывного ряда твердых растворов и почти не растворяются друг в друге, в отличие от ранее изученной нами системы Pd—Ag [2], в которой палладий

и серебро образуют непрерывный ряд твердых растворов [3], определяющий возможность взаимодействия $s-d$ электронов во всем интервале соотношения $Pd:Ag$, также делает интересным изучение $Rh-Ag/SiO_2$ адсорбционных катализаторов.

В настоящей работе изучено влияние серебра на активность Rh/SiO_2 адсорбционных катализаторов, как при совместном нанесении родия и серебра на SiO_2 , так и при последовательном их введении на носитель, в одном случае — сначала родия, затем серебра, в другом — наоборот.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Каталитическая активность смешанных $Rh-Ag/SiO_2$ адсорбционных катализаторов изучалась на примере реакции гидрирования бензола, осуществленной струйным методом в цельнопаянной аппаратуре. Активность катализаторов выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Метод изучения активности, применявшаяся аппаратура и носитель аналогичны описанным в работе [2]. В качестве пропитывающих растворов использованы аммиачные растворы трихлорида родия $[Rh(NH_3)_5Cl]Cl_2$ и азотнокислого серебра $[Ag(NH_3)_2]NO_3$.

Были испытаны катализаторы, приготовленные как совместной адсорбцией (СА), так и последовательной адсорбцией (ПА) вышеуказанных комплексных солей на силикагеле. Для сравнения был приготовлен и испытан также и чистый Rh/SiO_2 адсорбционный катализатор.

Для приготовления катализаторов навеска силикагеля смачивалась избытком воды, после чего при интенсивном размешивании к ней приливался совместный раствор комплексных солей родия и серебра в случае приготовления катализаторов СА или раствор соли одного из компонентов в случае приготовления катализаторов ПА. После того, как адсорбция практически заканчивалась, раствор медленно и возможно полнее выпаривался, при непрерывном размешивании на водяной бане. Высушенный таким образом катализатор досушивался в сушильном шкафу при температуре не выше 110° . Катализатор помещался в змеевиковый реактор и подвергался восстановлению в токе водорода при 250° в течение 3-х часов при скорости струи водорода $2,58$ л/час. В случае приготовления катализаторов ПА на полученном препарате вышеуказанным образом адсорбировался другой компонент, который, так же как и первый, восстанавливался в тех же условиях. Непосредственно после восстановления катализаторы в том же реакторе подвергались испытанию.

Активность исследованных катализаторов изучалась при 90° , объемном соотношении $H_2:C_6H_6=4:1$ и различных скоростях струи водорода $V_{H_2} = 0,72, 1,50$ и $2,58$ л/час. Общее давление водорода, паров бензола и циклогексана равнялось 680 мм рт. ст.

Катализаторы СА состояли из трех серий.

Катализаторы первой серии содержали $1,0\%$ родия по отношению к весу носителя и переменные количества серебра: $20,0$,

33,3, 40,0, 50,0, 60,0, 66,7 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра. Для испытания катализаторов этой серии брались навески в расчете на 1 г силикагеля.

Катализаторы второй серии содержали 0,5% родия от веса SiO_2 и переменные количества серебра: 20,0, 33,3, 50,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра. Были взяты навески в расчете на 3 г SiO_2 .

Катализаторы третьей серии содержали 0,2% родия от веса SiO_2 и переменные количества серебра: 20,0, 33,3, 66,7 и 90,0 ат. % от суммы родия и серебра. Навески катализаторов равнялись 10 г в расчете на SiO_2 .

Были испытаны также адсорбционные катализаторы, содержащие только родий в количестве 1,0, 0,5 и 0,2% от веса SiO_2 . Навески катализаторов соответственно равнялись 1, 3 и 10 г в расчете на SiO_2 .

Катализаторы первой серии изучены при скорости струи водорода 0,72 л/час. Кривая изменения активности по мере увеличения содержания серебра в катализаторах первой серии представлена на рисунке 1. Как видно из этой кривой, характер изменения активности довольно сложен. По мере увеличения процентного содержания серебра активность сначала уменьшается (почти в 4,5 раза по сравнению с активностью катализатора, содержащего только Rh), достигая некоторого минимума (при содержании 33,3 ат. % Ag), а затем возрастает, достигая максимума при содержании 66,7 ат. % серебра. При дальнейшем увеличении количества серебра активность снова снижается и катализатор, содержащий 75,0 ат. % серебра, является почти неактивным.

Катализаторы второй серии были испытаны при скоростях струи водорода 0,72, 1,50 и 2,58 л/час. Как видно из кривых 1, 2 и 3 на рисунке 2, закономерности изменения активности такие же, какие были найдены для катализаторов первой серии, т. е. с увеличением процентного содержания Ag активность сначала уменьшается, а затем возрастает, достигая максимума; дальнейшее увеличение процентного содержания Ag (до 75,0 ат. %) приводит к потере активности катализаторов.

Катализаторы третьей серии также были испытаны при скоростях струи водорода 0,72, 1,50 и 2,58 л/час. Результаты представлены на рисунке 3. Кривые 1, 2 и 3 выражают изменение активности катализаторов в зависимости от содержания серебра в них. Во всех случаях с повышением процентного содержания Ag активность катализаторов снижается сначала резко (до содержания 30,0 ат. % Ag, соответствующей составу Rh_2Ag), а затем медленно.

Обращает на себя внимание одинаковый характер изменения активности катализаторов, содержащих 1,0 и 0,5% родия (см. кривые на рис. 1 и 2) и отличие его от такового для катализаторов, содержащих 0,2% Rh. Это, вероятно, указывает на одинаковую структуру активных центров в первых двух случаях, отличающихся от третьего,

что влечет за собой и различное влияние серебра на активность указанных катализаторов.

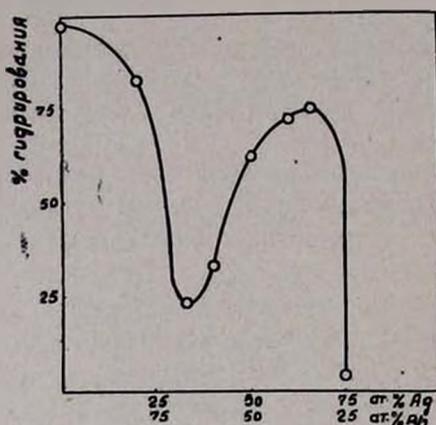


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от состава $Rh(1,0\%) - Ag/SiO_2$ катализаторов; $V_{H_2} = 0,72$ л/ч.

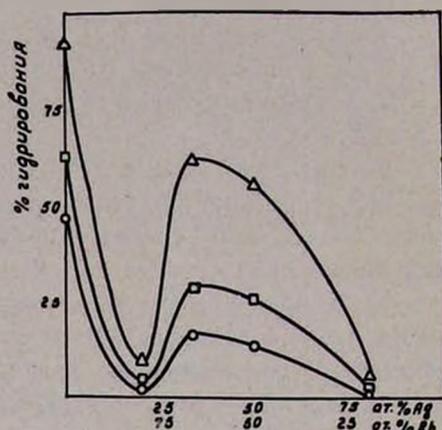


Рис. 2. Зависимость каталитической активности от состава $Rh(0,5\%) - Ag/SiO_2$ катализаторов, при скорости струи водорода: 1 — 0,72 л/ч; 2 — 1,50 л/ч; 3 — 2,58 л/ч.

Приготовлены и испытаны катализаторы ПА, содержащие 1,0% Rh от веса SiO_2 и переменные количества Ag: 33,3, 60,0 и 75,0 ат. % от суммы родия и серебра для катализаторов, приготовленных нанесением сначала Rh, затем Ag и 50,0, 60,0 и 66,7 ат. % — для катализаторов, приготовленных нанесением сначала Ag, затем Rh. Навески катализаторов равнялись 1 г в расчете на SiO_2 . Активность катализаторов изучалась при скорости струи водорода 0,72 л/час.

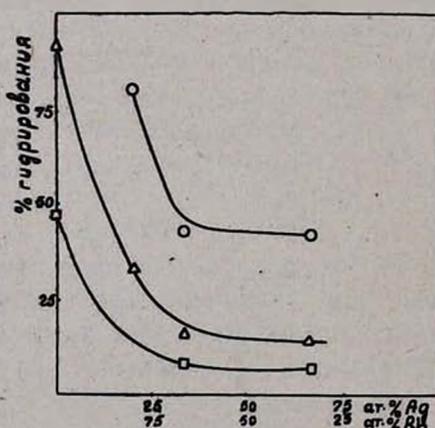


Рис. 3. Зависимость каталитической активности от состава $Rh(0,2\%) - Ag/SiO_2$ катализаторов, при скорости струи водорода: 1 — 0,72 л/ч; 2 — 1,50 л/ч; 3 — 2,58 л/ч.

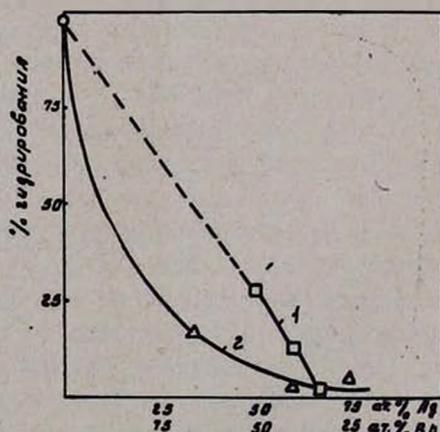


Рис. 4. Зависимость каталитической активности от состава $Rh(1,0\%) - Ag/SiO_2$ катализаторов. Последовательная адсорбция и последовательное восстановление: 1 — сначала Ag, затем Rh; 2 — сначала Rh, затем Ag.

В случае чистого $\text{Rh}(1,0\%/)\text{SiO}_2$ адсорбционного катализатора активность составляет 68% гидрирования (см. рис. 2). Характер изменения активности катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала серебра, затем родия по мере увеличения процентного содержания Ag выражается прямой 1, а в случае катализаторов, полученных последовательной адсорбцией сначала родия, затем серебра—кривой 2 на рисунке 4.

Изменение активности указанных катализаторов показало, что:

1. Активность катализаторов, полученных последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением родия и серебра понижается по мере увеличения содержания серебра в них;

2. Катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала Ag, затем Rh обнаруживают более высокую активность, чем катализаторы, полученные последовательной адсорбцией и последовательным восстановлением сначала Rh, затем Ag такого же состава.

Обсуждение результатов

В первых работах нашей лаборатории по изучению адсорбционных Pd—Ag/SiO_2 катализаторов [2] закономерности изменения активности катализаторов по мере увеличения содержания Ag мы объясняли: 1. s—d электронным взаимодействием, 2. изменением величины активной поверхности. Дело в том, что Pd и Ag образуют непрерывный ряд твердых растворов [3]. По мере увеличения содержания Ag в Pd—Ag системе парамагнитная восприимчивость палладия уменьшается [4]. Это объясняют переходом s-электронов серебра на d-уровни палладия. Нами было показано, что параллельно с этим уменьшается и каталитическая активность Pd—Ag металлических катализаторов [5]. В случае Pd—Ag/SiO_2 катализаторов, при содержании 0,2 ат. % палладия, по мере увеличения содержания Ag, активность катализатора возрастает, достигая значительного максимума, а затем снижается. В случае содержания 1,0 ат. % палладия при увеличении содержания серебра активность практически только снижается. Таким образом, закономерность изменения активности адсорбционных катализаторов зависела не только от соотношения Pd:Ag, но и от их абсолютных количеств [2]. То же самое показано и в других наших работах по изучению Pd—Ag адсорбционных катализаторов на угле, графите, Al_2O_3 [6]. В случае Pt—Ag/SiO₂ катализаторов при всех изученных нами содержаниях Pt на SiO₂ (1,83, 0,732 и 0,366 ат. % от веса SiO₂) увеличение содержания Ag приводило к понижению активности катализатора, никаких подъемов активности не наблюдалось [7]. Укжем также, что нами изучалась и зависимость активности от состава адсорбционных катализаторов, полученных последовательным нанесением: на SiO₂ сначала Pd, затем Ag и наоборот [2]; сначала Pt, затем Ag и наоборот [7]; на угле сначала Pd, затем Ag и наоборот [8]. Все эти работы показывают, что активность катализаторов резко зависит от последовательности нанесения компонентов катализатора на носитель.

Вышесказанное указывает на то, что характер (структура активных центров) и активность катализаторов при совместном нанесении компонентов зависят от того, в какой последовательности будут адсорбироваться эти компоненты. Это же в свою очередь зависит от абсолютных концентраций этих компонентов (в виде солей), их соотношения и рода носителя. Ввиду этого и наблюдаются различные закономерности изменения активности адсорбционных катализаторов в зависимости от соотношения Pd:Ag, Rh:Ag нанесенных на SiO₂, уголь и т. д.

Из закономерности изменения активности катализаторов, полученных нанесением на SiO_2 сначала Rh, а затем Ag, можно было бы заключить, что серебро покрывает поверхность уже находящегося на SiO_2 родия и поэтому активность катализаторов уменьшается. В случае катализаторов, полученных нанесением на SiO_2 сначала Ag, затем Rh, нельзя сказать, что серебро является недействительной подкладкой, т. к. и в этом случае активность катализаторов при введении серебра в родий уменьшается. По литературным данным родий и серебро в компактном виде очень ограниченно растворяются друг в друге и плохо образуют сплавы [9]. Следовательно, мы не можем сказать, что в данном случае понижение активности связано с образованием твердых растворов. Или же надо допустить, что в таком мелко раздробленном виде родий и серебро все же образуют твердые растворы или интерметаллические соединения, что подлежит изучению. Возможно здесь действуют какие либо иные факторы. Все это представляет интерес и подлежит изучению в дальнейшем.

ՀԻԴՐՄԱՆ ԽԱՌԸ ԱԴՍՈՐԲՅՈՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

XV. Rh—Ag ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԸ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԱԼՉՈՒԶՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Հ. ՄԱՆՏՈՒԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է որպես հաստատուն բաղադրիչ կրիչի կշռի 1,0, 0,5 և 0,20%-ի չափով Rh և փոփոխական քանակներով (20—90 ատ. %) Ag պարունակող բենզոլի հիդրման համատեղ ադսորբցված Rh—Ag/SiO₂ կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը: 1,0 և 0,5% Rh-ի պարունակության դեպքում, ակտիվություն—բաղադրություն կորերը նշված կատալիզատորների համար անցնում են նվազագույնով և առավելագույնով: Կատալիզատորի մեջ 0,20% Rh-ի պարունակության դեպքում արծաթի տոկոսային պարունակության մեծանալու հետ կատալիզատորի ակտիվությունն ընկնում է, նախ կտրուկ, ապա դանդաղ:

Ուսումնասիրված է նաև արծաթի ազդեցությունը ոռդիումի և արծաթի աղերի հաջորդական ադսորբցմամբ և հաջորդական վերականգնմամբ ստացված Rh (1,0%)/SiO₂ ադսորբցիոն կատալիզատորների ակտիվության վրա: Ցույց է տրված, որ նշված կատալիզատորների ակտիվությունը նվազում է նրանցում արծաթի տոկոսային պարունակությունն աճելու հետ: Հայտնաբերված է, որ նախ ոռդիումի և ապա արծաթի հաջորդական ադսորբման և հաջորդական վերականգնման դեպքում կատալիզատորները ավելի փոքր ակտիվություն ունեն, քան այն կատալիզատորները, որոնք ստացվում են նախ արծաթի և ապա ոռդիումի աղի հաջորդական ադսորբմամբ և հաջորդական վերականգնմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. W. Wollaston*, *Trans. Roy. Soc., London*, **94**, 425 (1804); *H. Rossler*, *Chem. Zeit.*, **24**, 33 (1900); *А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская*, *ЖНХ*, **4**, 2518 (1959).
2. *А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян*, *ЖФХ*, **33**, 780, 1691 (1959).
3. *R. Ruer*, *Z. Anorg. Chem.*, **51**, 315 (1906); *Е. Я. Роде*, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, **13**, 167 (1936); *М. Хансен*, Структура бинарных сплавов, ГОНТИ, Москва, 1941, стр. 247; *F. Klüger, A. Sacklowski*, *Ann. Phys.*, **78**, 72 (1925); *В. Г. Кузнецов*, Изв. сектора платины, **20**, 5 (1946).
4. *B. Svenson*, *Ann. Phys.*, **14**, 699 (1922); *E. Vogt*, *Z. Electroch.*, **37**, 460 (1931); *Я. Г. Дорфман, И. И. Кикоин*, Физика металлов. ГТТИ, Москва, 1934; *Я. Г. Дорфман*, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТЛ, Москва, 1955, стр. 275—277, 282.
5. *А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян*, Сб. научных трудов Ерев. политехнического института, вып. 16, 137 (1957).
6. *А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян*, *Арм. хим. ж.*, **20**, 487 (1967); **21**, 463 (1968).
7. *А. А. Алчуджан, А. М. Багдасарян*, Изв. АН АрмССР, ХН, **12**, 233 (1959).
8. *А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян*, *Арм. хим. ж.*, **20**, 786 (1967).
9. *А. А. Рудницкий, А. И. Хотинская*, *ЖНХ*, **4**, 2308 (1959).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ ПРИ 0 И 20°C

Г. Г. БАБАЯН и Э. А. САЯМЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 17 VII 1967

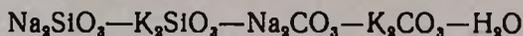
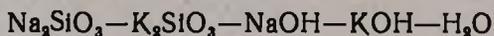
Изучена растворимость в четверной системе $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ при 0 и 20°.

В системе происходит выделение твердых фаз $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$. С изменением температуры состав твердых фаз не изменяется; несколько изменяются области кристаллизации.

Рис. 2, библиографические ссылки 1.

Изучение данной системы является продолжением исследования растворимости и кристаллизации твердых фаз в растворах, состоящих из силикатов, карбонатов и гидроокисей натрия и калия.

В ранее проведенных нами исследованиях были даны сведения по растворимости во взаимных системах



Была выявлена зависимость кристаллизации твердых фаз от составляющих раствора. Представляет интерес кристаллизация из растворов, содержащих K_2SiO_3 , K_2CO_3 , KOH , т. е. изучение системы $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$.

Экспериментальная часть

Исследование велось методом установления равновесия в термостате при постоянной температуре 0 и 20°. Исходными веществами служили; карбонат калия, едкое кали и силикат калия марки „х. ч.“. Продолжительность установления равновесия составляла 10–15 суток. Как фильтрат, так и осадок были подвергнуты анализу. Кремнезем определялся путем обработки соляной кислотой, едкое кали — в виде хлористого калия и титрацией, карбонат калия — титрацией.

На основании полученных данных была построена диаграмма растворимости при 0 и 20°. Диаграмма для четверной невязимой си-

стемы изображена в объеме, который представлен в виде проекции тетраэдра на плоскость лучами, исходящими от вершины, обозначающей воду. На чертеже откладываются весовые проценты трех компонентов K_2SiO_3 , K_2CO_3 , KOH , по трем направлениям, параллельным соответствующим осям.

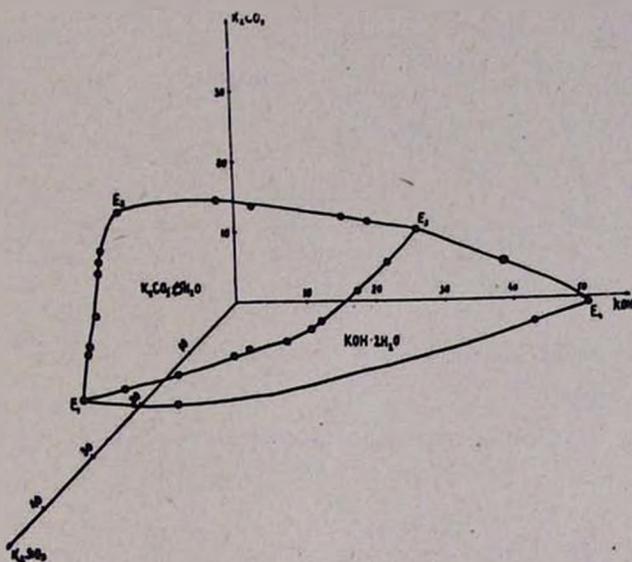


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ при 0° .

Изотерма 0° . Поверхность насыщения на диаграмме растворимости при 0° (рис. 1) распадается на два поля кристаллизации, отвечающих выделению $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$. Поля ограничены линиями моновариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз (рис. 1); $E_1-E_2-E_3$ линия, отвечающая кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, E_1-E_3 — совместной кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, $E_1-E_4-E_3$ — кристаллизации $KOH \cdot 2H_2O$. На диаграмме растворимости имеются следующие невариантные точки. E_1 — точка, отвечающая совместной кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, E_2 — кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, E_3 — точка, совместной кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, E_4 — кристаллизации $KOH \cdot 2H_2O$.

Изотерма 20° . Поверхность насыщения на диаграмме растворимости при 20° (рис. 2) также распадается на два поля кристаллизации, отвечающих выделению $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$. Эти поля ограничены линиями моновариантного равновесия, отвечающими кристаллизации следующих фаз: $E_1-E_2-E_3$ — кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, E_1-E_3 — совместной кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, $E_1-E_4-E_3$ кристаллизации $KOH \cdot 2H_2O$. На диаграмме растворимости имеются следующие невариантные точки: E_1 — точка, отвечающая кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, E_2 — кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, E_3 — совместной кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ и $KOH \cdot 2H_2O$, E_4 — кристаллизации $KOH \cdot 2H_2O$.

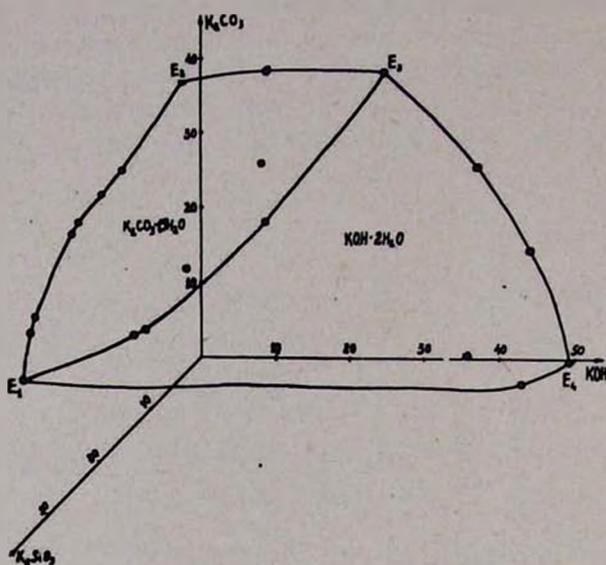


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ при 20° .

$K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ 0 ԵՎ $20^\circ C$ -ՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

$K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ քառակողմ պոնենտ սխեմայի հետազոտությանը հաստատվեց, որ տվյալ պայմաններում տեղի է ունենում $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ և $KOH \cdot 2H_2O$ բաղադրությամբ պինդ ֆազերի անջատում: Ջերմաստիճանի փոփոխմամբ պինդ ֆազերի բաղադրությունը չի փոխվում:

Սխեմանում կա միացությունների համատեղ բյուրեղացման 2 էվտոնիկ կետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 545 (1965); ХН, 19, 174, (1966).

УДК 543.544+546.719+546.77+546.78+546.881

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В ПОДКИСЛЕННЫХ РАСТВОРАХ БУТИЛОВОГО И АМИЛОВОГО СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАҚЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 II 1968

Изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств рения и сопутствующих ему элементов: молибдена, ванадия и вольфрама методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. В качестве подвижной фазы использованы бутиловый, изобутиловый, амиловый и изоамиловый спирты и их водные растворы с кислотами.

Табл. 3, библиограф. ссылок 2.

Анализ фракции полученных хроматографическим разделением близких по свойствам редких элементов рения и молибдена, ванадия и вольфрама на колонках, требует применения высокочувствительных методов. С этой точки зрения метод хроматографии в тонких слоях представляет значительный интерес.

В предыдущих сообщениях было описано применение метода хроматографии в тонком слое Al_2O_3 для идентификации и открытия рения, молибдена, вольфрама и ванадия в водных и солянокислых растворах метилового, этилового, пропилового и изопропилового спиртов [1, 2].

Данное сообщение посвящено исследованию применимости некоторых несмешивающихся с водой спиртов алифатического ряда, как бутилового, амилового и других, имеющих относительно длинные углеводородные цепи, а также их подкисленных растворов, для идентификации вышеуказанных ионов.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов в основном была аналогична описанной ранее [1].

На стеклянную пластинку размерами 12×20 см наносили равномерный незакрепленный слой сорбента—носителя, (продажной тонкодисперсной окиси алюминия для хроматографии) толщиной 0,5 мм. На расстоянии 2 см от одного конца пластинки наносили растворы, содержащие несколько микрограммов рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в отдельности и их смеси. Слой без активации погружали в стеклянную камеру с растворителем под углом

30°. По перемещению растворителя на расстоянии 10 см от старт а пластинку вынимали и опрыскивали сначала солянокислым раствором хлористого олова, затем 50%-ным раствором роданистого калия. На основании полученных результатов определяли R_f указанных ионов.

Результаты и их обсуждение

Сначала измеряли R_f ионов, применяя в качестве растворителя не смешивающиеся с водой спирты: бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый. При этом заметного перемещения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама не наблюдали.

В следующих сериях опытов применяли в качестве подвижной фазы спирт—концентрированная соляная кислота различных составов. Данные R_f ионов в зависимости от состава растворителя при других постоянных параметрах приведены в таблице 1.

Таблица 1
Зависимость R_f рения, молибдена, ванадия и вольфрама от состава подвижной фазы: спирт—концентрированная соляная кислота

Спирты		Объем соляной кислоты, мл	Спирт:HCl	Величина R_f ионов			
название	объем, мл			Re	Mo	V	W
н-Бутиловый	100	0	—	0,0	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,28	0,18	0,20	0,0
	75	25	3:1	0,67	0,58	0,60	0,0
	50	50	1:1	0,88	0,67	0,70	0,20
	25	75	1:3	0,90	0,72	0,75	0,30
	10	90	1:9	0,92	0,85	0,84	0,32
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
Изобутиловый	100	0	—	0,04	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,41	0,37	0,37	0,0
	75	25	3:1	0,65	0,60	0,58	0,0
	50	50	1:1	0,88	0,77	0,70	0,25
	25	75	1:3	0,88	0,88	0,91	0,58
	10	90	1:9	0,88	0,91	0,92	0,87
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
н-Амиловый	100	0	—	0,0	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,26	0,20	0,24	0,0
	75	25	3:1	0,57	0,58	0,59	0,0
	50	50	1:1	0,71	0,70	0,74	0,20
	25	75	1:3	0,88	0,86	0,80	0,36
	10	90	1:9	0,91	0,88	0,92	0,50
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
Изопамиловый	100	0	—	0,02	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,40	0,37	0,38	0,0
	75	25	3:1	0,58	0,57	0,53	0,0
	50	50	1:1	0,72	0,68	0,67	0,25
	25	75	1:3	0,75	0,78	0,72	0,50
	10	90	1:9	0,85	0,88	0,78	0,76
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80

Как видно из данных таблицы, при добавлении концентрированного раствора соляной кислоты к бутиловому, изобутиловому, амиловому и изоамиловому спиртам резко увеличивается R_f рения, молибдена и ванадия. При объемном отношении спирт: концентрированная соляная кислота = 1:3, величина R_f указанных ионов достигает максимального значения (0,80—0,90). Дальнейшее увеличение количества кислоты практически не изменяет R_f .

Влияние кислоты на величину R_f вольфрама носит несколько иной характер. Так, при объемном отношении кислоты и спирта = 1:3 вольфрам остается на месте нанесения капли и только при отношении этих компонентов = 1:1, зона вольфрама перемещается, но его пятно имеет вытянутый вид.

Влияние кислоты в смесях со спиртами *изо*-строения отличается от данных, полученных со спиртами нормального строения, это становится особенно наглядным при объемных отношениях 9:1. В этих условиях значения R_f рения, молибдена и вольфрама выше, чем при изомерах с нормальной цепью. Некоторое перемещение рения наблюдается в случае изобутанола и изоамилового спирта в отсутствие соляной кислоты. Кроме того, в сильно кислой среде в растворах изобутанола и изоамилового спирта R_f вольфрама достигает 0,87 и 0,76, соответственно.

Таблица 2
Зависимость R_f ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама от состава подвижной фазы: спирт— H_2O — HCl

Объем, мл			Отношение бутанол: $H_2O:HCl$	Величина R_f ионов			
бута- нола	воды	соляной кислоты		Re	Mo	V	W
80	10	10	8:1:1	0,82	0,02	0,44	0,0
65	25	10	6,5:2,5:1	0,84	0,03	0,45	0,0
40	50	10	4:5:1	0,84	0,04	0,42	0,0
15	75	10	1,5:7,5:1	0,82	0,06	0,45	0,0
65	10	25	6,5:1:2,5	0,91	0,17	0,65	0,0
50	25	25	5:2,5:2,5	0,93	0,21	0,61	0,0
25	50	25	2,5:5:2,5	0,91	0,20	0,64	0,0
10	65	25	1:6,5:2,5	0,95	0,22	0,65	0,0
40	10	50	4:1:5	0,88	0,78	0,75	0,08
30	20	50	3:2:5	0,90	0,80	0,75	0,08
25	25	50	1:1:2	0,92	0,73	0,73	0,07
15	35	50	1,5:3,5:5	0,92	0,77	0,80	0,07
10	40	50	1:4:5	0,92	0,76	0,87	0,07
20	5	75	2:0,5:7,5	0,95	0,84	0,84	0,35
15	10	75	1,5:1,0:7,5	0,94	0,82	0,85	0,34
10	15	75	1:1,5:7,5	0,90	0,88	0,84	0,38
5	20	75	0,5:2:7,5	0,94	0,86	0,90	0,28

В вышеописанных экспериментах исследовались смеси с постоянными соотношениями воды к хлористому водороду. В дальнейших опытах применялись подвижные фазы спирт— H_2O — HCl . Результаты приведены в таблице 2.

Данные таблицы 2 показывают, что величина R_f ионов почти не зависит от концентрации соляной кислоты. Для перемещения вольфрама требуется относительно высокая концентрация соляной кислоты, что и подтверждается данными таблицы 1.

Изучено также влияние смеси двух кислот: соляной и уксусной в смеси с бутиловым и амиловым спиртами на величины R_f ионов.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама от состава подвижной фазы: спирт— CH_3COOH — HCl

Спирты		Кислоты		Величина R_f ионов			
название	объем, мл	CH_3COOH	HCl	Re	Mo	V	W
Бутиловый	70	0	30	0,90	0,75	0,68	0,14
	70	2	28	0,78	0,62	0,65	0,14
	70	5	25	0,76	0,60	0,64	0,10
	70	10	20	0,63	0,45	0,47	0,07
	70	20	10	0,50	0,38	0,46	0,01
	70	30	0	0,02	0,0	0,0	0,0
Амиловый	70	0	30	0,83	0,73	0,76	0,15
	70	2	28	0,74	0,57	0,60	0,15
	70	5	25	0,66	0,55	0,54	0,10
	70	10	20	0,54	0,48	0,46	0,05
	70	20	10	0,51	0,40	0,43	0,02
	70	30	0	0,02	0,0	0,0	0,0

Данные таблицы 3 показывают, что уменьшение доли соляной кислоты приводит к уменьшению величины R_f ионов, но присутствие уксусной кислоты способствует перемещению вольфрама даже при небольшом количестве соляной кислоты. При всех отношениях двух кислот с бутиловым и амиловым спиртами молибден и ванадий имеют очень близкие значения R_f и поэтому их зоны часто налагаются.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ՏԱՐԲԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՑ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՆ

IV. ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V)
ՈՒ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԺԱՆՈՒՄ ԵՎ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄ ԲՈՒՑԻՎ- ԵՎ
ԱՄԻՆԱԳԵՐՑՆԵՐԻ ԹԹՎԵՑՐԱՇ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՑՐԱԿՅԱՆ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակով, ալյումինիումի օքսիդի շամրացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու նույնականացումը: Որպես լուծիչ օգտագործվել են ջրի հետ լիստանվող

սպիրտների (բուտիլային, իզոբուտիլային, ամիլային և իզոամիլային), աղաթթվային և քաղցախաթթվային լուծույթները: Պարզվել է, որ թթվի քաղցախաթթվային պայմաններում որպես շարժուն ֆուզ բուտիլային և ամիլային սպիրտները գործադրելիս բոլոր ուսումնասիրվող իոնները մնում են անշարժ, ստարտային գծի վրա: Սպիրտներին աղաթթվի ավելացումը խիստ մեծացնում է իոնների հարաբերական շարժունակությունը, իսկ սպիրտի և թթվի 1:3 հարաբերության դեպքում ռեներում, մոլիբդեն և վանադիում իոններն ունենում են առավելագույն R_f արժեքներ՝ 0,80—0,90: Վոլֆրամի իոնի շարժման համար պահանջվում է ավելի մեծ քանակությամբ աղաթթվի լուծույթ՝ ավելի քան 25 մլ թթու 100 մլ սպիրտային խառնուրդին: Քաղցախաթթվի ներկայությունը սպիրտների աղաթթվային լուծույթներում մեծացնում է վոլֆրամի շարժունակությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, 696 (1967).
2. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, там же, 20, 806. (1967).

БРОМОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 ЛЕЧЕБНЫХ ПРЕПАРАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОДИД-ИОН

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт гонкой органической химии АН Армянской ССР

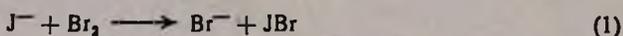
Поступило 6 I 1969

Разработан метод бромкулонометрического определения лекарственных препаратов: йодистого тетраметиламмония, тетамона и метацина. Показаны основы биамперометрической индикации и описаны явления, происходящие на индикаторных платиновых электродах. Результаты экспериментов обработаны методом математической статистики.

Рис. 1, библиографические ссылки 6.

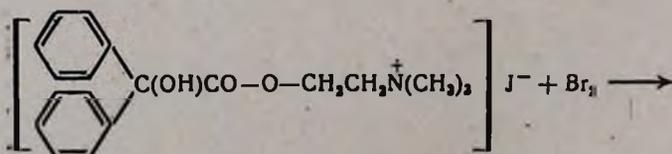
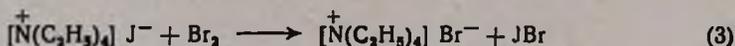
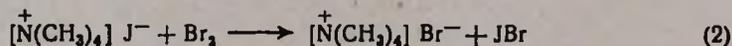
Известно, что основным преимуществом кулонометрии является исключение приготовления стандартных титрованных растворов, высокая чувствительность метода (10^{-9} г) и объективность результатов.

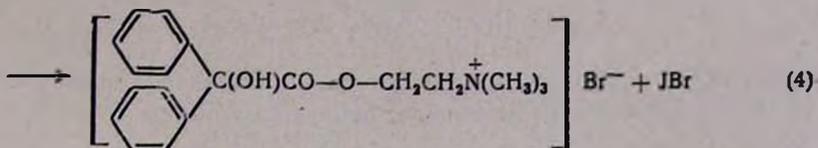
Принципиальная возможность применения кулонометрического титрования йодидов электрогенерированным бромом исследовалась Свифтом и сотрудниками [1]. Реакция между йодидом и бромом



изучалась и описана Фибек [2]. Эта реакция оказалась применимой для кулонометрического титрования электрогенерированным бромом йодидов различных органических веществ и, в частности, йодидов четвертичных аммониевых оснований.

Целью настоящей работы является разработка прогрессивного метода кулонометрического титрования йодистого тетраметиламмония, йодистого тетраэтиламмония (тетамон) и йодметилата 2-диметиламиноэтилового эфира бензиловой кислоты (метацин), для внедрения его в практику фармакопейного анализа. Методики определений разрабатывались на основе реакций:





Экспериментальная часть

Реактивы. Фоном для проведения кулонометрического титрования служит 0,1 н раствор бромистого калия (ч.д.а.) в 0,1 н растворе серной кислоты (х.ч.), не содержащий окисляющих и восстанавливающихся веществ.

Препараты. Тетраметиламмоний йодистый $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ}$, тетраэтил-аммоний йодистый $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NJ}$ (тетамон) и йодметилат 2-диметиламино-этилового эфира бензиловой кислоты $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NJ}$ (метацин) предварительно подвергались сушке при 105° в течение 3-х часов. Навеску препарата в 0,1 г взвешивали с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносили в мерную колбу на 100 мл и растворяли свежеприготовленным бидистиллатом.

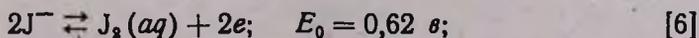
Аппаратура. Все измерения были проведены на кулонометрической установке КУ-2-68, разработанной и смонтированной в нашем институте [3].

Кулонометрическая установка состоит из следующих узлов:

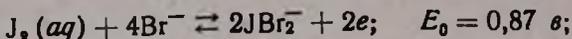
1. Стабилизатор тока, позволяющий поддерживать постоянную величину силы тока на рабочем электроде в процессе генерации брома;
2. Узел отсчета времени генерации брома;
3. Узел индикации конечной точки титрования с автоматической записью кривой зависимости изменения силы тока на индикаторных электродах от времени генерации брома;
4. Электролитическая ячейка, в крышку которой вмонтирована катодная камера с генераторным катодом, генераторный платиновый анод и два платиновых индикаторных электрода.

Сила тока в генераторной цепи составляла 0,01 а.

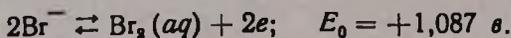
Для определения конечной точки титрования была применена биамперометрическая индикация [4]. Наблюдаемый индикаторный ток является линейной функцией от концентрации электрогенерированного брома [5]. График зависимости изменения силы тока от времени генерации брома (рис.) свидетельствует, что для инициирования электрохимических реакций, имеющих место на индикаторных электродах, требуется ток, измеряемый в микроамперах. Сила тока в индикаторной цепи возрастает до максимума, что соответствует количественному превращению йодида в йод,



затем понижается до минимума, в соответствии с дальнейшим окислением йода до бромистого йода



и достигает эквивалентной точки перед конечным повышением тока, за счет выделения избыточного свободного брома



Контролирующим фактором величины силы индикаторного тока является диффузия йодид-иона и йода, а следовательно, и окисление

йодида до бромистого йода.

После достижения эквивалентной точки титрования величину силы индикаторного тока регулирует

диффузия брома к индикаторному катоду. Необходимо отметить

тот факт, что нормальные окислительно-восстановительные потенциалы J^-/J_2 ($E_0 = 0,62 \text{ в}$) и

J_2/JBr_2^- ($E_0 = 0,87 \text{ в}$) достаточно близки, вследствие чего окисле-

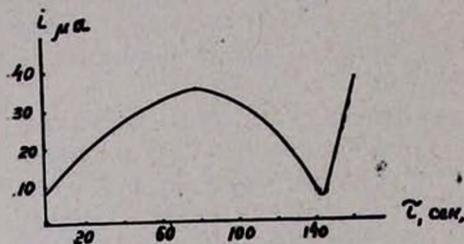


Рис. Кривая изменения силы тока на индикаторных электродах.

ние йода до бромистого йода начинается раньше, чем заканчивается превращение йодида в йод. Результатом является подобие данной кривой кривым титрования одного вещества.

Ход анализа. В электролитическую ячейку заливают 30 мл фоновое электролита, этим же раствором заполняют катодную камеру, устанавливают крышку с электродами и включают механическую мешалку. Затем в электролитическую ячейку вводится aliquотное количество определяемого препарата. Одновременно включают генераторную цепь и автоматическую запись зависимости изменения силы тока на индикаторных электродах от времени генерации брома. По графику отсчитывают точное время. Расчет результатов анализа проводится по формуле:

$$P = i \cdot \tau \cdot K,$$

где: P — количество препарата, мг; i — сила тока, а; τ — время, сек; K — электрохимический эквивалент вещества, соответствующий 1 кулону,

$$K = \frac{M}{96500 \cdot n},$$

где M — молекулярный вес вещества; n — количество электронов, принимающих участие в реакции; 96500 — число Фарадея;

Для тетраметиламмоний йодида

$$K = \frac{201,06}{96500 \cdot 2} = 0,001042 \text{ мг/ма сек};$$

Для тетамона

$$K = \frac{257,17}{96500 \cdot 2} = 0,001332 \text{ мг/ма сек};$$

Для метацина

$$K = \frac{441,32}{96500 \cdot 2} = 0,002286 \text{ мг/ма сек};$$

Результаты экспериментальных работ, обработанные методом математической статистики, сведены в таблицу.

Таблица

Показатели		C ₄ H ₁₁ NJ	C ₈ H ₂₀ NJ	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ J
Число анализов, n		12	8	10
Взято, мг		0,2—2,0	0,2—2,0	0,5—2,0
Найдено, \bar{X} %		99,93	99,68	99,84
Стандартное отклонение одного результата S		0,375	0,546	0,299
Стандартное отклонение среднего результата \bar{S}_x , %		0,109	0,194	0,094
Дисперсия, S ²		0,1403	0,2985	0,0894
Доверительный интервал в соответствии с критерием Student'a при вероятности 95% $\epsilon_x = t_x \cdot \bar{S}_x$		2,2 · 0,109 ≈ 0,24	2,4 · 0,194 ≈ 0,47	2,3 · 0,094 ≈ 0,22
Границы достоверности	верхний предел	99,93 + 0,24 = = 100,17%	99,68 + 0,47 = = 100,15%	99,84 + 0,22 = = 100,06%
	нижний предел	99,93 - 0,24 = = 99,69%	99,68 - 0,47 = = 99,21%	99,84 - 0,22 = = 99,62%

ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՈՒԺԻԶ ԻՌԴ-ԻՈՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՐԵՊԱՐԱՏՆԵՐԻ
ԲՐՈՄԱԿՈՒՂՈՆՈՄԵՏՐԻԿ ՏԻՏՐՈՒՄԸ

Թ. Ա. ԿՐՈՊԻՎՆԻՑԿԱՑԱ

Ա. Մ Փ Ն Փ Ն Ն Մ

Մշակված է դեղորայքի՝ տետրամեթիլ ամոնիումի յոդիդի, տետրամոնի, մետացինի անալիզի բրոմակուլոնոմետրիկ եղանակ: Ցույց են տրված մեթոդի տեսական հիմունքները և նկարագրված են ինդիկատորային պլատինե էլեկտրոդի վրա տեղի ունեցող երևույթները: Փորձարկման արդյունքները մշակված են մաթեմատիկական վիճակագրության եղանակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *W. Wooster, P. Farrington, E. Swift*, Anal. Chem., 21, 1457 (1949).
2. *F. Vieböck, A. Schwappach*, Ber., 63, 2818 (1930).
3. *Р. А. Кропивницкая, К. С. Лусарян*, (в печати).
4. *А. П. Зозуля*, Кулонометрический анализ, Госхимиздат, Москва, 1965, стр. 6.
5. *J. J. Lingane*, Electroanalytical Chemistry, New York, 1958, p. 119.
6. *В. Латимер*, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, Москва, 1954.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921.9+547.333.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ β -КЕТОВИНИЛЬНУЮ ГРУППИРОВКУ

А. Т. БАБАЯН, М. Г. ИНДЖИКЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и Р. Б. МИНАСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

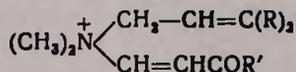
Поступило 15 XI 1965

Установлено, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа бутен-1-он-3-ильную или 3-фенилпропен-1-он-3-ильную группу, под действием водной щелочи подвергаются реакции перегруппировки—расщепления. Та же реакция имеет место под действием такого слабого нуклеофила как вода. Изучалось также щелочное, водное и спиртовое расщепление триметиламмониевых солей с названными группами.

Библ. ссылок 11.

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

Настоящая работа посвящена изучению поведения по отношению к водной щелочи четвертичных солей аммония I—III, содержащих готовую группу винильного типа.



I, R=H, R'=CH₃; II, R=R'=CH₃; III, R=H; R'=C₆H₅

Как и следовало ожидать, взаимодействие всех исследуемых солей с водной щелочью легко протекает уже при комнатной температуре, приводя к продуктам реакции перегруппировки—расщепления.

ное молярное количество акрилонитрила и смесь оставлена на трое суток. Перегонкой получено 2,5 г (64,1%) диметил-2-цианэтиламина с т. кип. 165—168°/680 мм, т. пл. пикрата 155° и 0,0014 моля (3,6%) диметилаллиламина с т. пл. пикрата 100°. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено 0,03 моля (76,9%) муравьиной кислоты, дающей характерный белый осадок с раствором сулемы.

б) *Под действием воды.* К 7,5 г (0,039 моля) соли прибавлено 6 мл воды. Смесь экстрагирована эфиром. После отгонки эфира получено 3,6 г (71,8%) гексен-1-аль-4-она-5*, который при попытке перегнать разлагался. Найдено %: С 66,03; Н 7,47. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,94.

Подщелочением остатка получено 0,028 моля (71,8%) диметил-амина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом гексен-1-аль-4-она-5 25% раствором едкого кали при комнатной температуре получены аллилацетон и муравьиная кислота.

2. *Расщепление хлористого диметил-(3-метилбутен-2-ил)-бутен-1-он-3-иламмония (II).* а) *Под действием водного раствора щелочи.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 4,1 г (0,022 моля) соли получено 0,02 моля амина. Из этого количества подщелочением выделено 0,015 моля (68,2%) диметиламина с т. пл. пикрата 157° и 0,5 г (20%) 1-диметиламино-3-метилбутена-2 с т. кип. 113—116° (680 мм) и т. пл. пикрата 102°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Перегонкой эфирного экстракта получено 0,7 г (25%) 3,3-диметилгексен-1-она-5 [6] с т. кип. 69—71° (45 мм) и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 89°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получена муравьиная кислота.

б) *Под действием воды.* Опыт проводился аналогично 1б. Из 6,3 г (0,029 моля) соли получено 1,3 г (27,6%) 3,3-диметилгексен-1-он-5-аля-4. Т. кип. 80°/30 мм, d_4^{20} 0,9673, n_D^{20} 1,4610. M_{RD} найдено 43,68, вычислено 43,32. Найдено %: С 69,68, Н 9,43. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 70,12, Н 9,09.

Подщелочением остатка получено 0,0145 моля (50%) диметил-амина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом 3,3-диметилгексен-1-он-5-аля-4 25%-ным раствором едкого кали при комнатной температуре получены 3,3-диметилгексен-1-он-5 и муравьиная кислота.

* Получить твердые производные гексен-1-аль-4-она-5 не удалось.

3. *Расщепление хлористого диметилаллил-(3-фенилпропен-1-он-3-ил) аммония (III)*. а) *Под действием водного раствора щелочи*. Опыт проводился аналогично 1а. Из 30,4 г (0,12 моля) соли получено 0,078 моля амина. Из этого количества подщелочением выделено 0,021 моля (17,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 155° и 10,3 г (39,1%) 1-диметиламино-2-бензоилпентадиена-1,4 с т. кип. 182—185°/3 мм. Найдено %: С 77,43, Н 7,90. $C_{14}H_{17}NO$. Вычислено %: С 78,13, Н 7,90.

Перегонкой эфирного экстракта получено 5,4 г (27,5%) аллил-ацетофенона [7] с т. кип. 101—102°/3 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149°. Подкислением остатка в реакционной колбе получена муравьиная кислота.

б) *Под действием воды*. Опыт проводился аналогично 1б. Из 10,3 г (0,04 моля) соли получено 3,9 г (50%) 2-бензоилпентен-4-оля с т. кип. 127—128°/4 мм, который сразу после перегонки закристаллизовался. Т. пл. определить не удалось. Найдено %: С 77,40, Н 6,65. $C_{12}H_{12}O_2$. Вычислено %: С 76,60, Н 6,68.

Подщелочением остатка получено 0,37 моля (92,5%) диметиламина с т. пл. пикрата 155°.

Гидролизом 2-бензоилпентен-4-оля 25%-ным раствором едкого кали при комнатной температуре получены аллилацетофенон и муравьиная кислота.

Гидролиз 1-диметиламино-2-бензоилпентадиена-1,4. К 18,9 г (0,041 моля) амина прибавлено 20 мл 34%-ной соляной кислоты и 20 мл бензола. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 5,1 г (65,9%) жидкости с т. кип. 130—135°/7 мм, соответствующей по данным пластинчатой хроматографии 2-бензоилпентен-4-олю.

К 4,4 г (0,022 моля) жидкости прибавлено двойное молярное количество 25%-ного раствора едкого кали. На следующий день смесь экстрагирована эфиром. Получено 2,7 г (72,7%) аллилацетофенона с т. пл. 102—104°/4 мм и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149°.

4. *Расщепление хлористого триметилбутен-1-он-3-иламмония (IV)*. а) *Под действием водного раствора щелочи*. Опыт проводился аналогично 1а. Из 14,4 г (0,088 моля) соли получено 0,081 моля (92%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°. Отгонкой воды от соединенных солянокислых растворов приемника и склянки Тищенко и количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидридина из отгона получено в пересчете 11 г (52,2%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетона с т. пл. 122°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подкислением остатка в реакционной колбе получено 0,027 моля (30,7%) муравьиной кислоты.

б) *Под действием воды*. Раствор 6,5 г (0,039 моля) соли в 8,5 мл воды кипятился в течение 6 часов. Выпавшие кристаллы отфильтро-

ваны. Получено 1,9 г (69,2%) триацетилбензола с т. пл. 159—160°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [8]. Найдено %: С 70,38, Н 6,00. $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено %: С 70,58, Н 5,88.

Подщелочением фильтрата получено 0,029 моля (74,3%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

в) *Под действием спирта.* Смесь 13 г (0,079 моля) соли и 54 мл абсолютного этанола кипятилась 6 часов. Частичным удалением спирта, фильтрованием выпавших при этом кристаллов и их промывкой водой получено 1,3 г (24%) триацетилбензола с т. пл. 161—162°. Из фильтрата экстрагированием эфиром получено 1,9 г (13,9%) диэтил-ацетала бутанон-3-аля [10] с т. кип. 72—73°/10 мм), образующего при нагревании с уксусной кислотой триацетилбензол.

Подщелочением фильтрата получено 0,072 моля (91%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

г) *Термическое расщепление.* 11,5 г (0,07 моля) соли нагревалось на масляной бане в течение 6 часов при 125—130°. Экстрагированием эфиром получено 2,1 г (25,7%) 1-диметиламинобутен-1-она-3 [11] с т. кип. 115°/8 мм, образующего при нагревании с уксусной кислотой триацетилбензол.

Расщепление хлористого триметил-(3-фенилпропен-1-он-3-ил)-аммония (V). а) *Под действием щелочи.* Опыт проводился аналогично 1а. Из 6,7 г (0,028 моля) соли получено 0,0248 моля (88,6%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°. Перегонкой эфирного экстракта получено 2,9 г (85,7%) ацетофенона с т. кип. 75—76°/5 мм, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 230°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б) *Под действием воды.* Опыт проводился аналогично 4б. Из 11,7 г (0,051 моля) соли получено 5,7 г (78,4%) продукта самоконденсации фенил-β-оксивинилкетона [3] с т. пл. 152—153°. Найдено %: С 77,81, Н 5,31. $C_{18}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 77,68, Н 5,03.

Подщелочением фильтрата получено 0,038 моля (74,5%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

в) *Под действием водного раствора бикарбоната натрия.* Опыт проводился по прописи [3]. Из 5,5 г (0,024 моля) соли получено 2,7 г (86,2%) трибензоилбензола с т. пл. 108—110°, не давшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [9].

Из фильтрата экстрагированием эфиром и количественным осаждением раствором 2,4-динитрофенилгидразина получено 0,6 г (8,3%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетофенона с т. пл. 230°, не давшего температуры плавления в смеси с известным образцом.

Подщелочением получено 0,022 моля (91,7%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՐՈՒՄ

*XLV. ք-ԿԵՏՈՎԻԿԱՏԻ ԵՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ, Մ. Գ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ ԵՎ Ռ. Բ. ՄԻՆԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հայտնի է, որ տրիմեթիլ-(4-օքսիբուտին-2-իլ)—ամոնիումի բրոմիդի (A) ջրահիմնային ճեղքումը հանգեցնում է տրիմեթիլամինի, դիացետիլենի, ացետոնի և մրջնաթթվի առաջացմանը: Ենթադրվում է, որ այս միացությունների առաջացմանը նախորդում է բուտատրիենային ռադիկալ պարունակող միջանկյալ շորրորդային աղի հիդրատացումը, նրա բուտեն-1-ոն-3-իլային աղի (I) փոխարկմամբ:

Ներկա աշխատանքը նվիրված է այս ենթադրության ստուգմանը: Ուսումնասիրվել է հայտնի եղանակով ստացած I աղի ջրահիմնային ճեղքումը, ծուլց է տրվել, որ այս աղի ճեղքմամբ ստացվում են նույն միացությունները, ինչ որ աղի ճեղքման ժամանակ: Ուսումնասիրվել է նաև I աղի փոխազդեցությունը եռացող ջրի հետ և ցուլց է տրվել, որ ռեակցիայի հետևանքով ստացվում է տրիացետիլբենզոլ: Այս միացությունը կարող էր ստացվել ինչպես նախօրոք առաջացած օքսիմեթիլենպրոպանոնից, այնպես էլ ելային աղի տրիմերացման—ճեղքման արդյունքում:

Ուսումնասիրվել են նաև II, III և IV աղերի ջրահիմնային ճեղքման ռեակցիաները: Ծուլց է տրված, որ, ինչպես և պետք էր սպասել, II և III աղերի ճեղքումը հանգեցնում է վերախմբավորման—ճեղքման պրոդուկտների առաջացման, իսկ IV աղինը՝ ինչպես պոկման, այնպես էլ նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների արդյունք հանդիսացող միացությունների առաջացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Tetrahedron, 20, 1371 (1964).
2. Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 35 (1955).
3. В. Т. Клименко, А. Я. Хорлин, В. А. Михалев, А. П. Скродиков, Н. К. Кочетков, ЖОХ, 27, 62 (1957).
4. (a) А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 350, (б) Н. К. Кочетков, Усп. хим., 24, 32 (1955).
5. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964).
6. A. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, Р. Б. Минасян, М. Ж. Овакимян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 166 (1965).
7. A. Baeyer, W. H. Perkin, Ber., 16, 2132 (1883).
8. L. Claisen, Stylós, Ber., 21, 1145 (1888).
9. L. Claisen, Lieb. Ann., 281, 307 (1894).
10. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991.
11. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 47.

О НИТРОВАНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ИНДОНОВ

V. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В 2-ФЕНИЛЬНОМ ОСТАТКЕ*

Б. В. АЛЕКСИЕВ и П. Г. НИШАНЯН

Высший химико-технологический институт (София)

Поступило 19 IX 1968

В настоящей работе проведены исследования по нитрованию 2,3-дизамещенных индонов, содержащих электроотрицательные заместители в 2-фенильном остатке. После насыщения окислами азота в четыреххлористом углероде, эфире или уксусной кислоте выделены бесцветные продукты аддитивного нитрования. Установлено, что они представляют собой 2,3-динитропроизводные исследованных индонов.

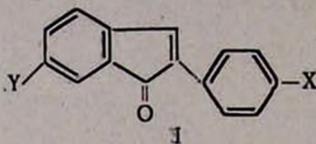
Нитрование окислами азота при повышенной температуре в уксусном ангидриде привело к получению некоторых нитрозамещенных индонов. На основании определения азота, ИК спектроскопии и хроматографического исследования продуктов их окисления марганцевокислым калием установлено, что нитрогруппа занимает 3'-положение в 2-фенильном остатке.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 21.

При взаимодействии 2,3-дизамещенных индонов с дымящей азотной кислотой [1] и окислами азота [2—6] получают соответствующие моно- (III) и динитрооксигидриндоны (IV). При нагревании в сухом состоянии или в растворе эти соединения неустойчивы, причем продукты типа (III) превращаются в исходные индоны, а соединения (IV) — в нитроиндоны. Главные усилия в наших предшествующих исследованиях были направлены к установлению закономерностей, определяющих степень нитрования и устойчивость [7] промежуточных нитрооксигидроиндонов. Было установлено, что значительное влияние оказывают электроотрицательность заместителей во втором и третьем положениях [2—5], а также степень сопряжения и стерических эффектов [6] в индоновой молекуле. Был получен ряд нитроиндонов с нитрогруппой в арильном заместителе во втором и третьем положениях.

В настоящей работе мы задались целью подвергнуть нитрованию индоны, содержащие электроотрицательные заместители в 2-фенильном остатке. Остановились на соединениях типа (I).

* Сообщение IV см. J. Prakt. Chem. (в печати).



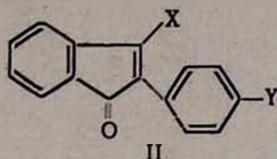
№ п/п	X	Y	Получено по	№ п/п	X	Y	Получено по
1	Br	H	[8]	6	Br	Br	[11]
2	J	H	[8]	7	SO ₃ Na	H	[12]
3	CN	H	[9]	8	NH ₂	H	[13]
4	COOH	H	[9]	9	NHCOC ₆ H ₅	H	[13]
5	OH	H	[10]				

Как видно, подобранные представители имеют один и тот же заместитель в третьем положении. Это позволяет сравнивать результаты, полученные при нитровании и определять влияние электроотрицательных заместителей в 2-фенильном остатке индоновой молекулы.

Опыты по нитрованию индонов проводили в двух направлениях: в первом — целью было получить и очистить промежуточные бесцветные продукты аддитивного нитрования, а во втором — соответствующие нитроиндоны.

Нитрование по первому направлению проводили путем продувания окислов азота (главным образом двуокиси азота) через растворы исследованных индонов при 0° или при комнатной температуре. В качестве растворителей применяли тетрахлорметан, эфир или уксусную кислоту (индон I—7 растворим только в уксусной кислоте). При этом растворы исследованных индонов обесцвечиваются, а при I—8 и I—9 наблюдается только просветление. Это показывает, что реакция протекает с почти количественным выходом. Выделение и очистка продуктов оказались связанными со значительными потерями. Все наши усилия выделить бесцветные продукты нитрования индонов I—7, I—8 и I—9 описанными в экспериментальной части методами остались безрезультатными. В остальных случаях получились ожидаемые бесцветные или бледножелтые кристаллические соединения.

По принятой методике попробовали получить бесцветные промежуточные продукты и из другой группы индонов (II). Нитрование этих соединений было изучено в наших предшествующих работах, но промежуточных продуктов тогда нам не удалось выделить (только из соединения II—7 получили производное типа IV). Теперь установили, что при продувании окислов азота в указанных выше условиях растворы этих индонов только частично просветляются; получают оранжевокрасно окрашенные смолистые продукты, из которых успели получить бесцветные кристаллические продукты только в случае индонов II-1, II-2, II-7,



№ п/п	X	Y	Получено по	№ п/п	X	Y	Получено по
1		H	[14]	5		NO ₂	[4]
2		H	[15]	6		H	[4]
3		H	[16]	7		H	[14]
4		H	[17]				

Выделенные бесцветные продукты нитрования всех исследованных индонов являются неустойчивыми соединениями. При длительном хранении и особенно при нагревании в твердом состоянии или в растворе они распадаются. При температуре на 10—20° ниже точки плавления они начинают темнеть, плавятся с бурным разложением и выделением красных окислов азота и превращаются в интенсивно окрашенные расплавы. Для исследования продуктов распада бесцветные соединения разлагали количественно. Это достигалось их 4—6 часовым кипячением в спиртовом или бензольном растворе до получения постоянной окраски. После обработки этих растворов получались в минимальном количестве смеси кислот (только в случае индона II-3 они преобладают) и продукты нейтрального характера.

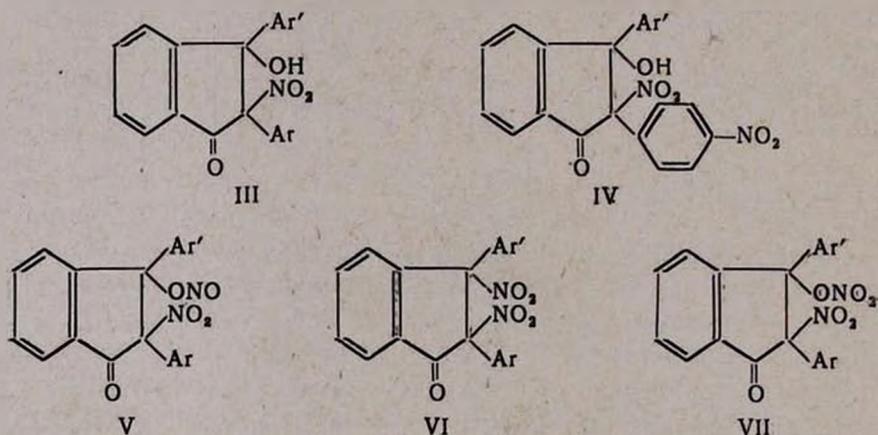
Мы доказали бумажно-хроматографически присутствие в кислотных смесях в большинстве случаев *o*-бензоилбензойной кислоты. Нейтральные вещества, полученные в результате распада бесцветных продуктов, не содержат азота и не дают характерной для нитроиндонов фиолетовой окраски со спиртовым едким кали. После хроматографирования на колонке и перекристаллизации было установлено, что они представляют собой исходные индоны, смешанные с небольшими количествами некристаллизирующихся смол.

Многочисленные определения процента азота по Дюма в полученных бесцветных продуктах показывали всегда более высокое со-

Армянский химический журнал, XXII, 1—3

держание, чем содержание, отвечающее одному атому азота для индонильного остатка. Когда определения были проведены со свежеполученными продуктами получились данные, соответствующие двум атомам азота на один индонильный остаток. Это, а также и разложение, сопровождаемое выделением окислов азота и образованием исходных индонов, указывает, что бесцветные продукты представляют собой соответствующие индоны, к двойной связи которых в пятичленном цикле присоединены элементы азотноватого ангидрида.

Как указывают результаты ряда авторов [18], присоединение окислов азота (чаще всего двуокиси азота или, соответственно, азотноватого ангидрида) к олефинам происходит в двух направлениях: в первом, протекающем чаще всего как основное направление, получаются динитросоединения. Второе направление приводит к нитронитритам, которые в процессе реакции окисляются до нитронитратов или гидролизуются до нитроалкоголей. В случае индонов эти продукты можно представить следующими формулами:



Учитывая легкую окисляемость и гидролизуемость нитронитритов (V), мы склонны отвергнуть нитронитритную структуру бесцветных продуктов. С другой стороны, содержание азота систематически оказывалось более близким к динитроструктуре (VI) и в пределах приемлемой экспериментальной ошибки — к нитронитратной структуре (VII). Легкая гидролизуемость нитронитратов дает основание считать самой вероятной структурой бесцветных продуктов структуру 2,3-динитро-2,3-дизамещенных гидриндонов (VI). С целью получения соответствующих нитроиндонов нитрование индонов I-1 I-6, провели в условиях, использованных в наших предшествующих исследованиях. После обычной обработки реакционных смесей, мы хроматографировали нейтральные вещества, полученные при разложении промежуточных продуктов кипячением в бензоле или спирте. Во всех случаях были получены исходные индоны. В случае индонов I-1, I-2 и I-5 получилось дополнительно еще по одному азотсодержащему продукту, весьма неустойчивому. При перекристаллизации они изме-

Таким образом, нитрование некоторых 2,3-дизамещенных индонов окислами азота в мягких условиях приводит к бесцветным продуктам со структурой, отличной от структуры, принимаемой для бесцветных продуктов, полученных из индонов, исследованных ранее; в то время как продукты, полученные ранее, рассматривались как нитрооксигидриндоны типа III и IV (т. е. аддукты индонов с элементами азотной кислоты), описанные в настоящей работе бесцветные продукты рассматриваем как динитрогидриндоны (т. е. аддукты индонов с элементами азотноватого ангидрина).

Несмотря на наличие одного заместителя в *п*-положении 2-фенильного остатка индонов 1—1, 1—2 и 1—5 оказалось возможным введение в этот остаток нитрогруппы. Этот результат, в сопоставлении с нашими предшествующими исследованиями [5], подтверждает еще раз, что в молекулах индонов электронная плотность наиболее высока в 2-фенильном остатке. Сильное лабализующее влияние гидроксильной группы делает возможным электрофильное замещение, хотя и в невыгодном, в стерическом отношении, положении. Значительные отрицательные индукционные и мезомерные эффекты циано- и карбоксильной групп, по-видимому, дезактивируют 2-фенильный остаток в такой мере, что не происходит заметного нитрования.

В случае соединений 1—1 и 1—2, имеющих в фенильном ядре атомы брома и йода, в динамических условиях мезомерный эффект этих заместителей вероятно увеличивается в достаточной степени, чтобы сделать возможным нитрование в том же ядре. При наличии атома брома в шестом положении (в конденсированном бензолном ядре) этот эффект очевидно недостаточен и нитрование не происходит.

Экспериментальная часть

Получение бесцветных продуктов при аддитивном нитровании индонов. 0,1 г соответствующего индона растворяют в тетрахлорметане и в температурном интервале от 0 до 20° продувают окислы азота в течение 30 минут. При этом раствор просветляется или обесцвечивается. После 4-часового пребывания в атмосфере окислов азота, растворитель отгоняется под уменьшенным давлением. Остаток перекристаллизовывается на холоду растворением в бензоле и осаждением петролейным эфиром; получают бледножелтые до бесцветных игольчатые кристаллы или песчинки. Они плавятся (см. табл.) с разложением и выделением окислов азота. Для большинства исследованных представителей те же продукты получают и при аналогичном нитровании в среде эфира; при этом продукты осаждаются. Могут быть получены и нитрованием в среде уксусной кислоты, с последующим сливанием на воду, фильтрованием, промыванием осажденного продукта эфиром с последующей перекристаллизацией на холоду из бензол—петролейного эфира.

Таблица

Исходный индон	Молекулярная формула продукта нитрования (мол. вес)	Т. пл., °С	% N по Дюма (микро)	
			найдено	вычислено
2-п-бромфенил-3-фенилиндон (I—1)	$C_{21}H_{13}O_5N_2Br$ (453,3)	128	6,15	6,18
2-п-йодфенил-3-фенилиндон (I—2)	$C_{21}H_{13}O_5N_2I$ (500,2)	122	5,57	5,60
2-п-йодфенил-3-фенилиндон (I—2)	$C_{21}H_{12}O_5N_2I$ (453,2)	157—159	3,47	3,09
2-п-цианфенил-3-фенилиндон (I—3)	$C_{22}H_{13}O_5N_3$ (399,4)	130	10,47	10,51
2-п-карбоксифенил-3-фенилиндон (I—4)	$C_{22}H_{14}O_7N_2$ (418,4)	142	6,50	6,70
2-п-бромфенил-3-фенил-6-броминдон (I—6)	$C_{21}H_{13}O_5N_2Br_2$ (532,2)	140	5,23	5,26
2-п-оксифенил-3-фенилиндон (I—5)	$C_{21}H_{14}O_6N_2$ (390,4)	124	7,57	7,18
2-фенил-3-о-толилиндон (II—1)	$C_{22}H_{16}O_5N_2$ (388,4)	112	7,60	7,22
2-фенил-3-м-толилиндон (II—7)	$C_{22}H_{16}O_5N_2$ (388,4)	128	6,88	7,22
2-фенил-3-о-анизилиндон (II—2)	$C_{22}H_{16}O_6N_2$ (404,4)	129	6,92	6,93

Получение нитроиндонов из 2-п-бромфенил-3-фенил-(I—1), 2-п-йодфенил-3-фенил-(I—2) и 2-п-оксифенил-3-фенил-(I—5)-индонов. 0,5 г соответствующего индона растворяют в 25 мл уксусного ангидрида и при 60° через раствор продувают окислы азота в течение 30 минут. После обработки обычным способом [1] (в случае соединения I—5 промывание эфирного раствора проводится 5%-ным раствором бикарбоната натрия) нейтральный продукт кипятят в течение 5—6 часов в бензоле. Затем проводится хроматографирование на 25 г окиси алюминия (нейтральная, I-ой степени активности по Брокману) или на силикагеле (в случае I—5). В I-ой фракции проходят исходные индоны: 0,325 г I—1 (петролейный эфир), 0,372 г I—2 (петролейный эфир) и 0,353 г I—5 (бензол). Нитроиндоны вытекают во II-ой фракции: I—1 (петролейный эфир)—0,028 г оранжево-красных кристаллов с т. пл. 140—143° (выход 3,8—5,0%), I—2 (петролейный эфир)—0,055 г красных кристаллов с т. пл. 157—159° (выход 8,5—10,3%) и I—5 (смесь бензола и эфира в отношении 2:1)—0,089 г красных кристаллов с т. пл. 169—172° (выход 15,5%).

В ИК спектрах трех нитропроизводных наблюдаются линии, характерные для нитро- и карбонильной групп.

При дальнейшем элюировании из колонн вытекают некристаллизирующиеся продукты.

Окислительный распад нитроиндонов. Навески нитроиндонов и индонов в 0,002 г окислялись перманганатом калия в ацетоновом растворе при комнатной температуре [1]. После обычной обработки смесь образовавшихся кислот индона и соответствующего ему нитроиндона хроматографировалась параллельно на бумаге Ватмана № 4 выходящим способом с растворителем *n*-бутанол, насыщенным 1,5 *n*-аммиаком и карбонатом аммония [19]. Детекция проводилась опрыскиванием хроматограмм сначала 1%-ным спиртовым раствором бромфенолового зеленого или бромфенолового красного [20], а затем раствором хлористого олова в разбавленной соляной кислоте, сушкой и окрашиванием *n*-диметиламинобензальдегидом [21].

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԻՆԴՈՆՆԵՐԻ ՆԻՏՐՈՒՄ

V. 2-ՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՈՒՄ ԷԼԵԿՏՐՈԲԱՑԱՍԱԿԱՆ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՂՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Վ. ԱԼԵՔՍԻԵՎ, Բ. Գ. ՆՇԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո ւ ի ու մ

Որպես 2,3-երկտեղակալված ինդոնների նիտրման նախորդ ուսումնասիրությունների շարունակություն կատարված է 2-ֆենիլային ռադիկալում զանազան էլեկտրաբացասական խմբեր պարունակող ինդոնների նիտրում ազոտի օքսիդներով:

Ածխածնի տետրաքլորիդի, էթիլային եթերի կամ քացախաթթվի լուծույթի մեջ 0—20 աստիճանում ազոտի օքսիդներ բաց թողնելով ստացվել են I տիպի ինդոնների նիտրման անգույն պրոդուկտներ:

Հաստատված է, որ ներկա աշխատության մեջ նկարագրված անգույն պրոդուկտները VI տիպի դինիտրոհիդրինդոններ են, մինչ դեռ մեր նախորդ ուսումնասիրություններում ստացված նյութերն ընդունում ենք որպես նիտրոօքսիհիդրինդոններ (III և IV):

Նիտրումը ազոտի օքսիդներով 60-ի մոտ շեղմաստիճանում քացախաթթվի անհիդրիդի լուծույթում կատարելիս ստացված են նաև նիտրոինդոններ, որոնք նկարագրված չեն գրականության մեջ (տես աղյուսակ): Նրանց կառուցվածքը հաստատված է ազոտի անալիզով, ԻԿ սպեկտրոսկոպիայով, ինչպես նաև կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելու միջոցով ստացված քայքայման նյութերի քրոմատոգրաֆիայով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ч. Иванов, Б. Алексиев, ДАН СССР, 94, 57 (1954).
2. Б. Алексиев, Ч. Иванов, И. Юхновски, ДАН СССР, 149, 1315 (1963).
3. В. Alexiev, P. Nišanjan, С. г. Acad. bulg. Sci., 15, 845 (1962).
4. В. Alexiev, P. Nišanjan, С. г. Acad. bulg. Sci., 16, 169 (1963).
5. P. Nišanjan, L. Alexiev, С. г. Acad. bulg. Sci., 19, 623 (1966).
6. П. Нишанян, Б. Алексиев, Год. Хим.-техн. инст., 14, № 3 (1967).

7. Б. Алексеев, Ч. Иванов, И. Юховски, ДАН СССР, 150, 89 (1963).
8. В. Alexiev, J. Jordanov, C. r. Acad. bulg. Sci., 13, 183 (1960).
9. C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 58, 1328 (1936).
10. В. Stolanova-Ivanova, J. Vladovska, C. r. Acad. bulg. Sci., 11, 101 (1958).
11. C. Allen, J. Gates, J. Am. Chem. Soc., 65, 419 (1943).
12. D. Ivanoff, Tch. Ivanoff, C. r. Acad. Sci., 227, 1379 (1948).
13. Ч. Иванов, Б. Алексеев, ДАН СССР, 106, 275 (1956).
14. D. Dolev, J. Pharmacy and Pharmacol., 1, 401 (1949).
15. I. Juhnowski, C. Ivanov, J. Vladovska, C. r. Acad. bulg. Sci., 20, 449 (1967).
16. A. Löwenbein, G. Ulich, Ber., 58, 2662 (1925); C. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., 54, 2487 (1932).
17. R. Welss, R. Sauer mann, Ber. 58, 2736 (1925).
18. В. Перекалин, А. Сопова, Непредельные нитросоединения, изд. "Химия", Москва, 1966, 11—18; 55; 153—157.
19. M. Fewster, D. Hall, Nature, 168, 78 (1951).
20. Р. Блок, Л. Лестранж, Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, Москва, 1954, 136.
21. G. Smith, C. Worrel, Arch. Biochem., 28, 1 (1960).

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

I. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ β -АМИНОКРОТОНОВЫХ ЭФИРОВ С МАЛЕИНОВЫМ И ЦИТРАКОНОВЫМ АНГИДРИДАМИ

С. Г. АГБАЛЯН и Л. А. НЕРСЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 IV 1967

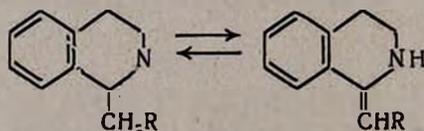
Показано, что первичные и вторичные енамины, содержащие Н-атом у β -углерода, легко вступают в реакцию с малеиновым и цитраконовым ангидридами с образованием производных Δ^2 -пирролина-5-она.

Таблиц 2, библиографических ссылок 7.

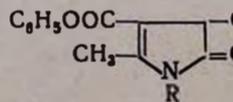
Известно, что малеиновый ангидрид вступает в реакции 3-х типов: 1) конденсируется с диенами по двойной связи, с образованием аддуктов Дильса—Альдера, 2) присоединяет по двойной связи с образованием производных янтарного ангидрида, 3) реагирует по одной из карбонильных групп с разрушением ангидридной системы.

При рассмотрении литературного материала выяснилось, что реакция с малеиновым ангидридом по второму типу, т. е. присоединение по двойной связи, не является характерной для азотсодержащих гетероциклических соединений, имеющих активную метильную группу. Реакция с малеиновым ангидридом описана только для 2-метилхиноксалина и его производных [1]. Шенберг и Мостафа объясняют способность диметилхиноксалина вступать в реакцию с малеиновым ангидридом переходом в таутомерную „диметиленную форму“ [2].

В предыдущих сообщениях нами было показано, что 1-метил-3,4-дигидроизохинолин и замещенные в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолины вступают в реакцию с малеиновым ангидридом и его производными [3]. Образование производных бенз(g)-пирроколина можно было объяснить только переходом производных 1-метил-3,4-дигидроизохинолина в таутомерную енаминную форму, с образованием вторичного енамина, содержащего у β -углерода атом водорода.



Для подтверждения наших предположений исследована реакция β -алкиламинокротонных эфиров, являющихся по литературным данным, типичными енаминами [4], содержащими атом водорода у β -углерода, с малеиновым ангидридом и его производными.



R	Выход, %	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула
H (VI)	27,3	125 (т. пл.)				$C_9H_{13}O_3N$
C_2H_5 (VII)	44,3	120—123	4	1,5028	1,1273	$C_{10}H_{15}O_3N$
C_3H_7 (VIII)	46,2	117—119	2—3	1,4942	1,0922	$C_{11}H_{17}O_3N$
C_6H_5 (IX)	43,4	195—196	2—3	—	—	$C_{15}H_{17}O_3N$
$C_6H_5CH_2$ (X)	47,3	205—208	5	—	—	$C_{16}H_{19}O_3N$

Таблица 1

MR ₁		А н а л и з. %					
найдено	вычислено	С		Н		N	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
		59,64	59,27	7,66	7,11	7,70	7,60
51,31	51,98	60,35	60,89	8,00	7,66	8,00	7,69
55,92	56,32	62,60	62,54	8,32	8,10	6,32	6,62
—	—	67,61	68,25	6,87	6,59	5,33	5,39
—	—	69,91	70,30	6,74	7,00	5,21	5,12

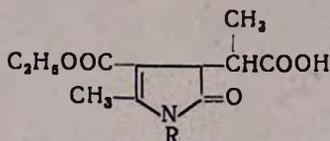
тону карбоксильной группы. В соединении VII ($R=CH_3$) аналогичного сигнала не имеется.

Экспериментальная часть

Получение β -аминокротоновых эфиров проводилось по известным в литературе методикам [7].

1-Замещенные 2,4-диметил-4-карбэтокси- Δ^2 -пирролин-5-оны. В колбе Клайзена смешивали 0,05 моля β -аминокротонового эфира и 4,9 г (0,05 моля) малеинового ангидрида. После завершения экзотермичной реакции и охлаждения до комнатной температуры реакционные смеси перегоняли в вакууме. При перегонке происходит декарбоксилирование, что приводит к ухудшению вакуума. При повторных перегонках получили маслянистые густые жидкости (см. табл. 1).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С	Давление, мм рт. ст.	Молекулярная формула	Анализ, %					
					С		Н		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H (I)	39,1	230—235	3	$C_{11}H_{15}O_3N$	54,39	54,76	6,76	6,26	5,90	5,80
CH_3 (II)	50,3	190—193	3	$C_{12}H_{17}O_3N$	56,81	56,46	7,00	6,71	6,88	5,48
C_2H_5 (III)	31,4	198—204	3	$C_{13}H_{19}O_3N$	57,88	57,98	7,07	7,11	5,85	5,70
C_6H_5 (IV)	56,2	224—227	5	$C_{17}H_{19}O_4N$	64,71	64,34	5,97	6,03	4,34	4,41
$C_6H_5CH_2$ (V)	55,29	215—217	3	$C_{18}H_{21}O_3N$	65,60	65,24	6,31	6,38	4,38	4,22

Исключение составляет β -фениламинокротоновый эфир, который нагревали на металлической бане при 150° в течение 1 часа.

1-Замещенные 2-метил-3-карбэтокси-4 (α -карбоксиэтил)- Δ^2 -пирролин-5-оны. В колбе Клайзена смешивали 0,05 моля соответствующего β -аминокротонового эфира и 5,6 г (0,05 моля) цитраконового ангидрида. Реакционную смесь нагревали на металлической бане, при температуре 140 — 160° от 3 до 6 часов. После двух перегонки получили густые маслянистые жидкости (см. табл. II).

ԱՌԱՋՆԱՑԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ
ՄԱԼԵԻՆԱ- ԵՎ ՑԻՏՐԱԿՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

1. β -ԱՄԻՆԱԿՐՈՏՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԱՂՐԱԼՅԱՆ ԵՎ Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

β -Ամինակրոտոնաթթուների էսթերների օրինակի վրա ցույց է տրված, որ β -ածխածնի մոտ ջրածին պարունակող ենամինները ունակցիայի մեջ են մտնում մալեինա- և ցիտրակոնաթթուների անհիդրիդների հետ, առաջացնելով համապատասխան 1-տեղակալված 2,4-դիմեթիլ-3-կարբէթօքսի- Δ^2 -պիրոլին-5-ոններ և 1-տեղակալված 2-մեթիլ-3-կարբէթօքսի-4 (ա-կարբօքսիէթիլ)- Δ^2 -պիրոլին-5-ոններ:

Կարելի է ենթադրել, որ նշված անհիդրիդների հետ β -ամինակրոտոնաթթվի էսթերների փոխազդեցութունն ընթանում է Միխայելի կոնդենսման միջանկյալ պրոդուկտի գոյացմամբ, որը արևուհետև ենթարկվում է ներմուկեկուլային ացիլման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. C. Taylor, J. W. H. Cheesemann, J. Am. Chem. Soc., 86, 1830 (1964); J. W. H. Cheesemann, B. Tuck, J. Org. Chem., 30, 679 (1965); E. C. Taylor, E. Smakula Hand, J. Am. Chem. Soc., 85, 770 (1963).
2. A. Schönberg, A. Mostafa, J. Chem. Soc., 1943, 654.
3. С. Г. Агбальян, Л. А. Персесян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 20, 447 (1967).
4. J. Kloubek, Chem. Listy, 7, 821 (1959); J. N. Collie, Lieb. Ann., 226, 317 (1884); O. Benary, Ber., 25, 767 (1898).
5. C. W. Bird, P. Molton, Tetrahedron Letters, 17, 1891 (1966).
6. C. A. Grob, P. Ankl, Helv. Chim. Acta, 32, 2010 (1949); A. Grob, P. Ankl, Helv. Chem. Acta, 32, 2023 (1949).
7. P. C. Anderson, B. Staskun, J. Org. Chem., 30, 3034 (1965); M. Conrad, O. Limpach, Ber., 20, 944 (1887); R. Mohlau, Ber., 27, 3377 (1894).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXIV. ПРОДУКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4- И 6-НИТРОГРАМИНОВ
 В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. Л. ПАПАЯН и Л. С. ГАЛСТЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

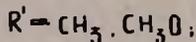
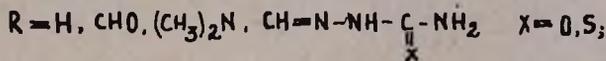
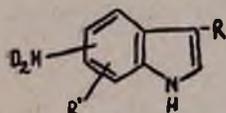
Поступило 18 I 1968

Восстановлением соответствующего нитропроизводного серой в спирто-щелочной среде получен 6-аминограмин (II). В тех же условиях из 4-нитрограмина получено вещество, для которого предложено строение 3,4-дигидро-1Н-пирроло-(4,3,2-сд)-индолина (IV).

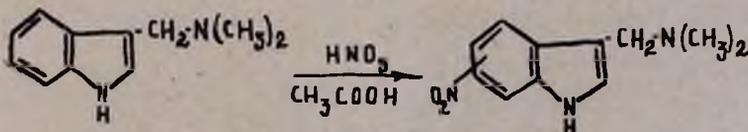
Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Индол и многие его производные с нитрогруппой в ароматическом ядре интересны не только в химическом, но и в биологическом отношении.

Особенно ценны соединения с нитрогруппой в бензольном кольце, производные которых показывают противотуберкулезную активность [1], действуют на центральную нервную систему [2], являются антиметаболитами [1].



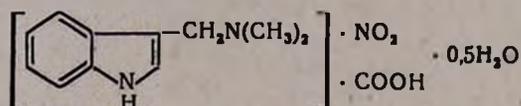
Нам представлялось интересным исследовать продукты нитрования грамина. Впервые Берти и Сеттим [3] показали, что при нитровании грамина образуются соли 4- и 6-нитрограмин.



Разделение свободных оснований производится дробным осаждением. Общий выход составляет ~60%. Наши опыты, проведенные в аналогичных условиях, давали, однако, 35—40%-ные выходы. Выходы значительно увеличивались при обработке фильтрата не спиртом, как указывают названные авторы, а эфиром, который не только ускорял процесс осаждения, но и способствовал выделению большего количества соли. В этих условиях выход составлял 50—55%.

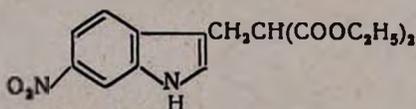
При попытке получения еще дополнительного количества соли, эфирный фильтрат упаривали до небольшого объема. При этом выпал осадок, оказавшийся не солью: не растворялся в холодной воде, но растворялся в незначительном количестве горячей воды и хорошо — в щелочи. При подкислении щелочного раствора вещество выделялось в неизменном виде. Т. пл. 202—203°.

Такое поведение вещества дало основание предполагать, что в молекуле имеется карбоксильная группа, образование которой могло быть следствием ацетилирования уксусным ангидридом при нитровании и последующего окисления азотной кислотой:

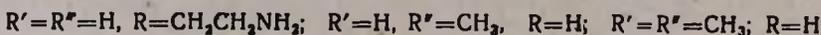
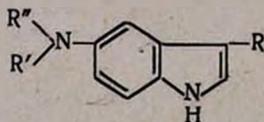


Аналитические данные также соответствовали предполагаемому составу. Однако спектральное исследование не обнаружило карбоксильной группы. Природа этого вещества пока не выяснена.

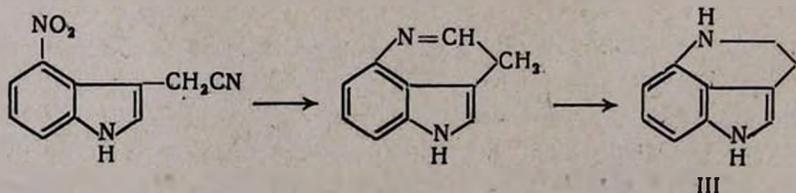
Для исследования биологических свойств из нитрограминов были получены галоидоводородные и четвертичные соли (табл. 1, 2), а из 6-нитрограмина — также замещенный малоновый эфир.



Помимо нитропроизводных большой интерес представляют также аминоксоединения индола, ряд производных которых обладают антисеротонинным действием, усиливающимся при переходе от незамещенного к моно- и, особенно, к двузамещенным аминоксоединениям [4]:

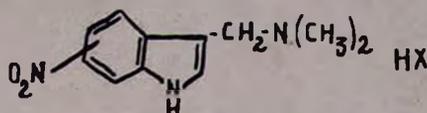


Получаются они восстановлением нитропроизводных в присутствии катализаторов. Примечательным, в этом отношении, является восстановление 4-нитро-3-индолацетонитрила, полученного из 4-нитрограмина, в котором относительно близкое расположение NO_2 и CH_2CN групп приводит к внутримолекулярной циклизации и образованию циклической системы, схожей со структурой дегидробуфотенина [5].



Описано каталитическое восстановление 5-нитрограмина и его аналогов в соответствующие амины, оказывающие депрессивное действие на центральную нервную систему [2].

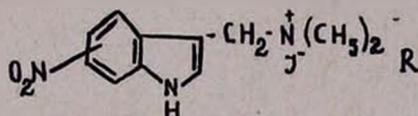
Таблица 1



	X	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, % (Cl, Br)	
					вычислено	найдено
4-NO ₂	Cl	75,0	229—230	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₂	13,89	14,25
6-NO ₂	Cl	90,5	226—227*	C ₁₁ H ₁₄ ClN ₃ O ₂	13,89	13,58
4-NO ₂	Br	71,8	213—214	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₃ O ₂	26,66	25,92
6-NO ₂	Br	88,6	212—213	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₃ O ₂	26,66	26,05

* Лит. т. пл. 229—230° [R. K. Brown, R. A. Garrison, J. Am. Chem. Soc., 77, 3839 (1955)].

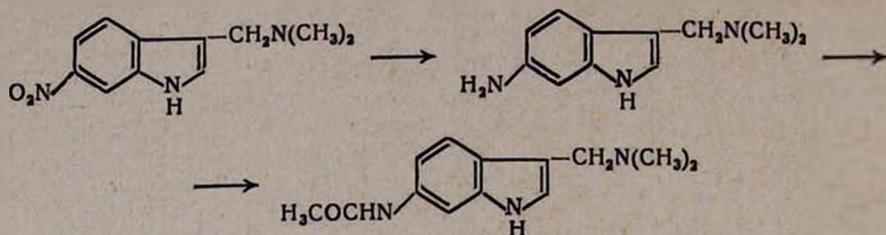
Таблица 2



	R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ N, %	
					вычислено	найдено
4-NO ₂	CH ₃	66,7	188—189	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₂	11,63	11,90
6-NO ₂	CH ₃	96,8	210—211*	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₂	11,63	11,20
4-NO ₂	C ₂ H ₅	89,6	185—186	C ₁₃ H ₁₈ N ₃ O ₂	11,20	12,01
6-NO ₂	C ₂ H ₅	89,1	200—201	C ₁₃ H ₁₈ N ₃ O ₂	11,20	10,57
4-NO ₂	<i>l</i> -C ₃ H ₇	62,3	199—200	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₂	10,63	10,30
6-NO ₂	<i>l</i> -C ₃ H ₇	70,4	222—223	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₂	10,63	11,03

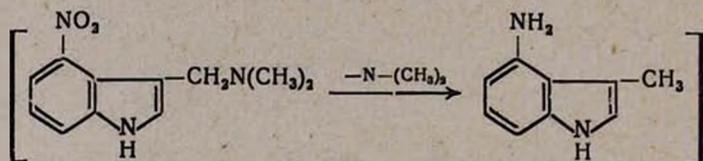
* Лит. т. пл. 203—205° [R. K. Brown, R. A. Garrison, J. Am. Chem. Soc., 77, 3839 (1955)].

Нами, восстановление 4- и 6-нитрограминов проведено несколькими способами. Из них наиболее интересным по результату оказалось восстановление с помощью серы и едкого натра в ацетон-метанольной среде. 6-Нитрограмин в этих условиях восстанавливался гладко, амин получался с удовлетворительным выходом: он был охарактеризован в виде солей, а также как моноацетильное производное.



Восстановление же 4-нитрограмина сопровождалось некоторыми изменениями в молекуле. По данным анализа в восстановленном веществе недоставало двух атомов углерода, одного азота и водородов. Так как аминотимильные соединения очень чувствительны к нуклеофильным атакам, в данном случае со стороны едкого натра, то вполне допустимо предположение о восстановительном отщеплении диметиламино-группы.

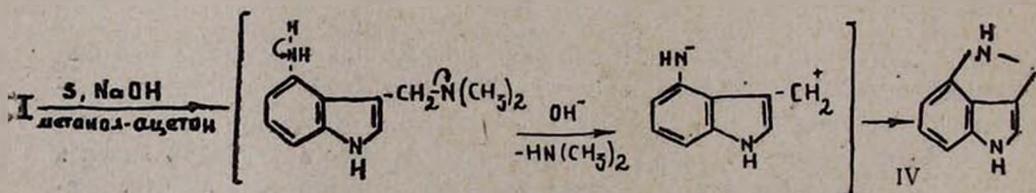
Действительно, выделение диметиламина из реакционной смеси наблюдалось. В результате должен был получиться 4-амино-скатол:



Предлагаемая схема образования аминоскатаола аналогична процессу восстановления грамина в щелочной среде, протекающему с отщеплением диметиламина и превращением грамина в скатол [6]:

Но продукт отщепления диметиламино-группы, мог иметь и другое строение.

Для уточнения строения был снят ИК спектр вещества, который показал характерное поглощение в области 2930 см^{-1} , присущее метиленовой группе. Наличие метиленовой группы и аналитические данные дают основание принять для продукта восстановления строение новой трициклической системы 3,4-дигидро-1H-пирроло (4,3,2-cd)-индолина.



Стабильность диметиламино-группы в продукте восстановления 6-нитропроизводного, как и 5-нитрограмина [2], вероятно, зависит от природы и положения заместителя в бензольном кольце, а также от выбора условий реакции, т. к. проведенное нами восстановление того же 4-нитрограмина в кислой среде (уксусная, соляная кислоты), Fe,

SnCl_2 или алюмогидридом лития в разных растворителях (ТГФ, диметилформамид) давало нормальный продукт восстановления, но с худшим выходом.

Экспериментальная часть

Восстановление 4-нитрограмина. Смесь 2,2 г (0,01 моля) 4-нитрограмина, 0,75 г (0,023 г-атом) серы, 1,5 г (0,037 моля) едкого натра, 5 мл сухого метанола и 5 мл сухого ацетона нагревают на водяной бане 4—4,5 часа. По охлаждении содержимое колбы экстрагируют бензолом; экстракт несколько раз промывают небольшими количествами холодной воды и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки бензола продукт кристаллизуется. Перекристаллизованное из смеси спирт—вода вещество плавится при 160—162°. Выход 0,9 г или 61,7%.

Оксалат, т. пл. 143—145°. Найдено %: С 56,70, Н 5,01, N 11,92. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Вычислено %: С 56,41, Н 4,42, N 11,96. Аналогично из 0,01 моля (2,2 г) 6-нитрограмина с 65,2%-ным выходом получен 6-аминограмин. Т. пл. 144—145°. Найдено %: С 69,51, Н 8,16, N 22,06. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$. Вычислено %: С 69,84, Н 7,93, N 22,22.

Хлоргидрат, т. пл. 78—80°. Найдено %: С 50,05, Н 6,65, N 15,60. Cl 27,19. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClN}_2$. Вычислено %: С 50,38, Н 6,46, N 16,03, Cl 27,09.

6-Ацетиламинограмин. Смесь 1,9 г (0,01 моля) 6-аминограмина, 10 мл уксусного ангидрида и 50 мл сухого бензола нагревают на колбонагревателе 10—15 минут. При этом образуется белый осадок. Бензол отгоняют, остаток охлаждают льдом и фильтруют. Продукт перекристаллизовывают из этанол—бензола. Т. пл. 169—171°. Выход 1,8 г или 78,2%. Найдено %: С 67,50, Н 7,65, N 18,90. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_2$. Вычислено %: С 67,53, Н 7,36, N 18,18.

Этиловый эфир 6-индолилметилмалоновой кислоты. Смесь 4,4 г (0,02 моля) 6-нитрограмина, 10 мл малонового эфира, 0,25 г (0,006 моля) едкого натра и 100 мл сухого бензола нагревают в токе азота 10—12 часов. Затем перемешивание продолжают при 20—25° 15—18 часов. Фильтруют, бензол и избыток малонового эфира отгоняют в вакууме. Остаток кристаллизуется. Вещество перекристаллизовывают из смеси метанол—вода. Т. пл. 114—115°. Выход 4,3 г или 65%. Найдено %: С 57,44, Н 5,44, N 8,60. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$. Вычислено %: С 57,49, Н 5,35, N 8,38.

* Бромгидрат, т. пл. 150—152°, цитрат—104—106°, оксалат—120—122°, пикрат—123—125°.

ԻՆՎՈԼԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXIV. ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ 4- և 6-ՆԻՏՐՈԳՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՊՈՂՈՒԿՏՆԵՐԸ

2. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ ԵՎ Լ. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նիտրո խումբ կրող ինդոլը և նրա ածանցյալները հետաքրքիր են ինչպես սինթեզներում կիրառվելու, այնպես էլ կենսաբանական տեսանկյունից:

Այդ շարքի միացություններից մեզ հատկապես հետաքրքրել է գրամինի նիտրումն ու ստացվող 4- և 6-իզոմերային նիտրոգրամինների վերականգնումը: Աշխատանքի ընթացքում որոշ փոփոխություններ են կատարվել կիրառվող եղանակի մեջ:

Կենսաբանական ստուգումների ենթարկելու նպատակով իզոմեր նիտրոգրամիններից ստացվել են ջրում լուծելի մի շարք աղեր:

4- և 6- նիտրոգրամինների վերականգնումն իրականացվել է ծծմբի և կծու նատրիումի միջոցով, ացետոն—մեթանոլային միջավայրում: 6-նիտրոգրամինից ստացվել է համապատասխան 6-ամինազրամին, որը բնութագրվել է մի շարք աղերի ձևով, ինչպես նաև նրա մոնոացետիլային ածանցյալի ստացմամբ:

Նույն պայմաններում 4-նիտրոգրամինի վերականգնումով ստացվել է մի նյութ, որի անալիտիկ և սպեկտրալ տվյալները թույլ են տալիս նրան վերագրել 2,4-դեհիդրո-1H-պիրոլա-(4,3,2-cd)ինդոլինային կառուցվածք:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. P. Hlremath, S. Siddappa, J. Ind. Chem. Soc., 40 (11), 935 (1963); S. P. Hlremath, S. Siddappa, M. Strsi, Arch. Pharm., 298 (6), 363 (1965) [C. A., 60, 68, 09 (1964)].
2. I. T. DeGraw, V. H. Brown, W. A. Skinner, J. Med. Chem., 9, 140 (1966).
3. G. Berti, A. Settim, Gazz. chem. Ital., 90, 525 (1960).
4. E. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 76, 1384 (1954); S. P. Hlremath, S. Siddappa, J. Karnataka Univ., 9—10, 13 (1964—1965); [C. A., 64, 11151 (1966)]. J. J. De Graw, Can. J. Chem., 44, 387 (1966).
5. J. B. Herter, J. Org. Chem., 29, 1158 (1964); I. W. Daly, Tetrah. Let., 1531 (1967).
6. A. П. Теректвев, Н. А. Дзбановский, Н. А. Фаворская, ЖОХ, 23, 2035 (1953); B. Marchand, Chem. Ber., 95, 577 (1962).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XXV. ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 5-МЕТОКСИИНДОЛ-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ГИДРАЗИДА В РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ХЛОРАЦИЛИРОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАЗОНОВ

А. Л. МНДЖОЯН, Г. Л. ПАПАЯН и Г. Е. ГАБРИЕЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

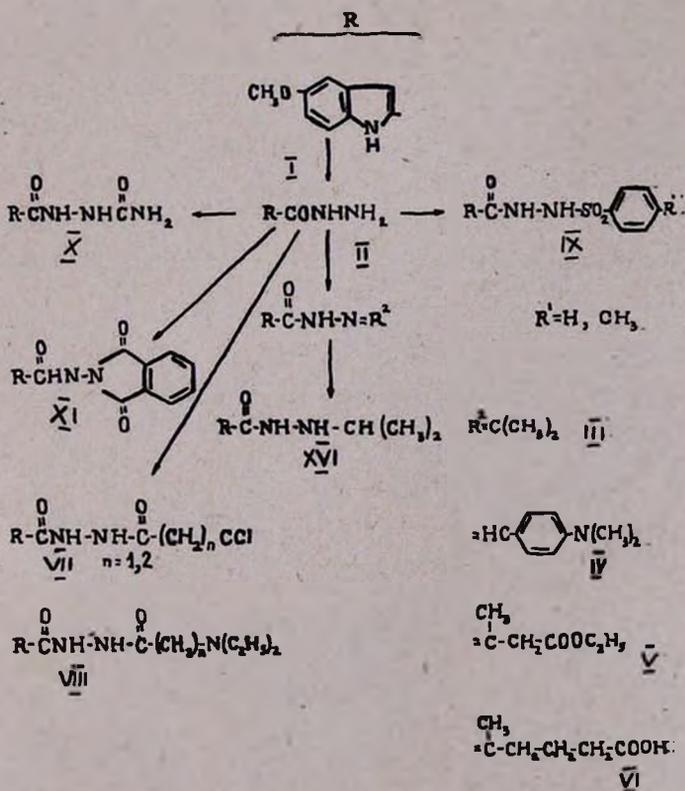
Поступило 25 I 1968

Из этилового эфира 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты получены гидразид II, спирт XII и амид XIII. Из гидразида II синтезированы гидразоны III и IV. С ацетоуксусным эфиром и γ -ацетилмасляной кислотой получены, соответственно, гидразоны V и VI.

Взаимодействием хлорангидридов хлоркарбонных кислот с гидразидом II синтезированы хлорацилпроизводные VII, конденсацией которых по хлору с диэтиламином получены аминокацилпроизводные гидразида VIII.

Библ. ссылок 2.

Гидразид II, являвшийся исходным веществом в описываемых ниже превращениях, получен взаимодействием эфира I с гидратом гидразина в абсолютном спирте.



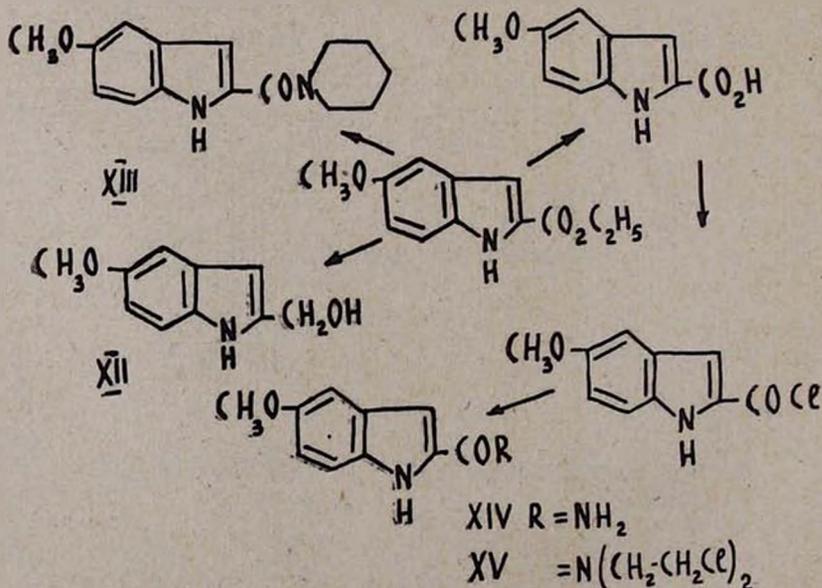
В синтезе гидразонов, получившихся, в основном, в качестве веществ, снимающих депрессивное действие резерпина на ЦНС, были использованы ацетон III, *п*-диметиламинобензальдегид IV, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты V и γ -ацетилмасляная кислота VI [1]. Реакция с кетокислотами проводилась в безводном бензоле с удалением выделившейся воды. Соединение V получено с меньшим выходом, чем соединение VI. Взаимодействием гидразида II с хлорангидридами хлоруксусной и β -хлорпропионовой кислот получены хлорацилпроизводные VII. Конденсацией последних с диэтиламино синтезированы симметрично замещенные производные гидразина—аминоацил гидразида 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты VIII.

Предполагалось использовать гидразид II в виде сульфогидразида для получения 5-метоксииндол-2-альдегида по методу Мак-Фаддена и Стивенса. Этот альдегид мог служить исходным веществом в синтезе 2-(β -аминоэтил)индола. Однако эти попытки были неудачны; по-видимому, причина заключается в наличии метоксильной группы, так как аналогичная реакция с сульфогидразидами незамещенных и метилированных в ядре индолкарбоновых кислот осуществлена [2].

Попытка применения этой реакции к гидразону III—внесение в гликолевый раствор гидразона при 200—210° нескольких капель концентрированного раствора едкого натра—привела к полному омылению гидразона и получению исходной кислоты. Безуспешной оказалась и попытка применения семикарбазида кислоты, полученного кипячением водной смеси гидразида II с мочевиной.

С целью включения первичного азота гидразида II в цикл, проведена конденсация II с фталевым ангидридом, приведшая к получению фталимида XI.

Несколько реакций проведено с эфиром I.



Так, нагреванием I с избытком пиперидина в присутствии ледяной уксусной кислоты получен амид XIII, а восстановлением алюмогидридом лития — 2-оксиметил-5-метоксииндол XII.

Взаимодействием хлорангидрида 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты с концентрированным водным аммиаком синтезирован амид XIV, а нагреванием с *бис*-(β -хлорэтил)амином — *бис*-хлорэтиламид XV, могущий представить интерес в качестве противоопухолевого соединения.

Осуществлено избирательное восстановление гидразона III алюмогидридом лития в диметилформамиде в изопропилгидразид XVI. Строение продукта восстановления доказано ИК спектроскопически; спектр показал наличие амидной карбонильной группы и отсутствие $—N=C—$ связи. Полученный гидразид является аналогом ипразида, обладающего интересными биологическими свойствами. О результатах биологических исследований синтезированных соединений будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

Гидразид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (II). Смесь 0,1 моля I, 60 г 85%-ного гидрата гидразина в 200 мл абсолютного спирта нагревали на водяной бане. По охлаждении выпал II в виде мелкого, блестящего порошка. Осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили. Т. пл. 236—238°. Выход 85%. Найдено %: С 58,17, Н 5,70, N 20,09. $C_{12}H_{11}O_2N_3$. Вычислено %: С 58,53, Н 5,36, N 20,43.

Изопропилиденгидразон II (III). 0,01 моля II в избытке сухого ацетона с каплей ледяной уксусной кислоты нагревали на водяной бане. Выпавший из охлажденного ацетонового раствора гидразон отфильтровали, промыли небольшим количеством ацетона и высушили. Т. пл. 197—198°. Выход 93,8%. Найдено %: С 63,26, Н 6,16, N 16,86. $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Вычислено %: С 63,67, Н 6,12, N 17,14.

Хлоргидрат, т. пл. 285—286°. Найдено %: Cl 13,00. $C_{12}H_{16}ClO_2N_3$. Вычислено %: Cl 12,61.

n-*Диметиламинобензилиденгидразон II (IV)* получен аналогично; реакция проведена в абсолютном спирте. После перекристаллизации из ДМФА—воды гидразон плавился при 188—189°. Выход 68,1%. Найдено %: С 67,35, Н 6,01, N 15,98. $C_{19}H_{20}O_2N_4$. Вычислено %: С 67,85, Н 5,95, N 16,16.

Хлоргидрат, т. пл. 195—196°. Найдено %: Cl 9,33. $C_{19}H_{21}Cl_2O_2N_4$. Вычислено %: Cl 9,53.

Гидразон этилового эфира 3-кетомасляной кислоты (V). Смесь 0,01 моля II, 30 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира и капли ледяной уксусной кислоты в 60 мл сухого бензола в колбе, снабженной водоотделителем, нагревали на колбонагревателе. Из охлажденного бензольного раствора выпадал гидразон. Перекристаллизованный

из спирт—эфира гидразон плавился при 119—120°. Выход 44% теории. Найдено %: С 60,85, Н 6,05, N 12,98. $C_{16}H_{16}O_4N_3$. Вычислено %: С 60,58, Н 5,99, N 13,24.

Хлоргидрат, т. пл. 288—289°. Найдено %: Cl 10,40. $C_{16}H_{20}ClO_4N_3$. Вычислено %: Cl 10,04.

Гидразон 5-кетокaproновой кислоты (VI). В тех же условиях из 0,01 моля II и 0,01 моля γ -кетомасляной кислоты [1] получен соответствующий гидразон, очищенный кипящим абсолютным спиртом. Т. пл. 193—194°. Найдено %: С 60,29, Н 6,13, N 13,17. $C_{16}H_{16}O_4N_3$. Вычислено %: С 60,56, Н 5,99, N 13,24.

После упаривания спиртового фильтрата остается гидразон с т. пл. 185—186°. Перекристаллизация из спирт—эфира повышает т. пл. до 188—189°. Общий выход составляет 63,5%. Вещество очищено также через натриевую соль, регенерировано уксусной кислотой. Т. пл. 189—190°.

Хлорацилгидразиды II (VII). Смесь 0,01 моля хлорацилгидрида монохлоруксусной кислоты в сухом хлороформе и ледяной уксусной кислоте, нагревали на водяной бане. Перекристаллизовали из диоксан—воды. Т. пл. 226—227°. Выход 76,3%. Найдено %: Cl 12,70, N 15,41. $C_{12}H_{12}ClO_2N_2$. Вычислено %: Cl 12,61, N 14,92.

Аналогично с 64,5%-ным выходом получен β -хлорпропионилгидразид. Т. пл. 211—212°. Найдено %: Cl 11,86, N 14,31. $C_{13}H_{14}ClO_3N_3$. Вычислено %: Cl 12,01, N 14,31.

Диэтиламиноацилгидразиды II (VIII). Смесь 0,01 моля хлорацетилгидразида II и избытка диэтиламина в сухом диоксане оставляли при комнатной температуре 12 часов, затем нагревали. После обычной обработки получали белый кристаллический продукт с т. пл. 162—163°. Выход 59,7%. Найдено %: N 17,68. $C_{16}H_{22}O_3N_4$. Вычислено %: N 17,61. Хлоргидрат, т. пл. 110—111°.

Аналогично из β -хлорпропионилгидразида получено соответствующее диэтиламинопроизводное с 63,0%-ным выходом. Т. пл. 100—102°. Найдено %: N 16,80. $C_{17}H_{24}O_3N_4$. Вычислено %: N 16,86. Хлоргидрат гигроскопичен.

Сульфогидразиды II (IX). К 0,01 моля II в 25 мл сухого пиридина небольшими порциями добавляли 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлорида; при этом нерастворимый в пиридине гидразид постепенно переходил в раствор и смесь окрашивалась в красный цвет. После оставления на ночь при комнатной температуре содержимое колбы выливали на измельченный лед. Выпадал белый осадок. Т. пл. 233—234°. Выход 92%. Найдено %: N 12,05, S 8,64. $C_{17}H_{17}O_4N_3S$. Вычислено %: N 11,70, S 8,91.

Аналогично из бензосульфохлорида получен бензосульфогидразид 5-метоксииндол-3-карбоновой кислоты. Т. пл. 221—222°. Выход 82%. Найдено %: N 11,64. $C_{16}H_{15}O_4N_3S$. Вычислено %: N 12,17.

Семикарбазид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (X). 0,01 моля II и 0,6 г (0,01 моля) мочевины в 30 мл воды кипятили

на колбонагревателе 18—20 часов; при этом происходило выделение аммиака. Вещество плавилось при 198—199°. Выход 88,2%. Найдено %: С 53,01, Н 4,79, N 22,80. $C_{11}H_{13}O_3N_4$. Вычислено %: С 53,22, Н 4,83, N 22,58.

5-Метоксииндолил-2-аминофталимид (XI). Смесь 0,01 моля II и 0,01 моля фталевого ангидрида в 15 мл ДМФА нагревали на колбонагревателе при 140—145° 4—5 часов. По охлаждении смесь отфильтровывали. Из фильтрата начиналось выпадение кристаллов. Т. пл. 289—290°. Выход 92%. Найдено %: С 64,36, Н 4,01, N 12,93. $C_{18}H_{13}O_4N_3$. Вычислено %: С 64,47, Н 3,88, N 12,53.

2-Оксиметил-5-метоксииндол (XII). Раствор 0,1 моля I в смеси абсолютного эфира и бензола прикапывали к эфирному раствору 0,76 г (0,01 моля) алюмогидрида лития. После нагревания на водяной бане смесь разлагали этилацетатом и раствором хлористого аммония. Отгоняли растворитель; остаток закристаллизовался. Перекристаллизованные из эфир—петролейного эфира кристаллы плавилась при 78—79°. Выход 79,1%. Найдено %: N 8,02. $C_{10}H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 7,90.

Пиперидиламид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XIII). 0,01 моля I в 25 мл пиперидина и 5 мл ледяной уксусной кислоты нагревали 6 часов. По охлаждении смесь разбавляли абсолютным эфиром. Амид отфильтровывали и промывали эфиром. Перекристаллизовали из ацетон—эфира; т. пл. 196—197°. Выход 73,6%. Найдено %: С 69,41, Н 6,66, N 10,81. $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Вычислено %: С 69,76, Н 6,97, N 10,85.

Амид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XIV). Смесь 0,01 моля 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты и избытка хлористого тионила в абсолютном эфире оставили при комнатной температуре 24 часа. При взбалтывании кислота постепенно переходила в раствор. После отгонки эфира и избытка хлористого тионила остаток растворили в абсолютном эфире и отфильтровали. Взаимодействием фильтрата с концентрированным водным аммиаком получен амид с т. пл. 201—202°. Найдено %: N 14,63 (14,14). $C_8H_9O_2N_2$. Вычислено %: N 14,73.

Бис-(β-хлорэтил)амид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XV). Взаимодействием эфирного раствора хлорангидрида с бис-β-хлорэтиламином в абсолютном бензоле синтезировали амид. Т. пл. 157—158° (спирт—вода). Найдено %: С 52,93, Н 5,40, N 9,07, Cl 22,41. $C_{14}H_{16}Cl_2O_2N_2$. Вычислено %: С 53,33, Н 5,07, Cl 22,54, N 8,88.

N-Изопропилгидразид 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты (XVI). Раствор 0,004 моля III в 7 г ДМФА приливали к эфирному раствору 0,8 г алюмогидрида лития. После нагревания разлагали раствором хлористого аммония и едкого натра. После отгонки растворителя оставшееся масло закристаллизовалось при обработке бензолом и петролейным эфиром. Выход 69%. Т. пл. 81—82°. Найдено %: С 63,41, Н 6,45, N 16,90. $C_{13}H_{17}O_2N_3$. Вычислено %: С 63,15, Н 6,88, N 17,00.

ԻՆԴՈՒ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXV. 5-ՄԵԹՕԶՍԻԿՆՈՒ-2-ԿԱՐՐՈՆԱՔՔՎԻ ԷՔԻԼԷՍՔԵՐԻ
 ԵՎ ՆՐԱ ՀԻՐԱԶԽԻԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ, ՔՆՈՐԱՑՈՒՄԱՆ
 ԵՎ ՀԻՐԱԶՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Զ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ ԵՎ Գ. Ե. ԳԱԲՐԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կենտրոնական նյարդային համակարգության վրա ռեզերպինի դեպ-
 րեսիվ ազդեցությունը վերացնող միացությունների շարքն են դասվում որոշ
 հիդրազոններ:

Այդ առումով հետաքրքիր էր նման միացություններ սինթեզել, օգտա-
 գործելով 5-մեթօքսիինդոլ-2-կարբոնաթթվի հիդրազիդը, վերջինիս և ացե-
 տոնի, պ-դիմեթիլամինաբենզալդեհիդի, ացետոբացախաթթվական էթիլէսթե-
 րի և γ-ացետիլկարազաթթվի փոխազդամբ ստացել ենք III, IV, V, VI հի-
 դրազոնները: III-ը լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնվել է մինչև հա-
 մապատասխան տեղակալված հիդրազիդը՝ XVI: Բացի նշված ռեակցիանե-
 րից, II-ից ստացվել են նաև բլորբացախաթթվային և β-բլորպրոպիոնաթթվա-
 յին ածանցյալներ (VII) և վերջինների դիէթիլամինամիացությունները
 (VIII):

Ֆեալանհիդրիդի հետ փոխազդելիս II-ից ստացվել է տեղակալված
 ֆեալիմիդ (XI):

Միաժամանակ իրականացվել է մի շարք միջանկյալ պրոդուկտների
 (IX, X, XII—XV) ստացումը (սինթեզներում օգտագործելու նպատակով):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнџоџян, Г. Т. Татевосџян, С. К. Экмекџџян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 291 (1957).
2. S. B. Dambal, S. Siddappa, J. Ind. Chem. Soc., 42 (2) 112 (1965), [C. A., 62 16177g (1965)].

УДК 542.91+547.853.7+547.854.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

V. СИНТЕЗ 2-(*n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,6-ДИАМИНО- И 4,6-БИС-(ДИМЕТИЛАМИНО)ПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

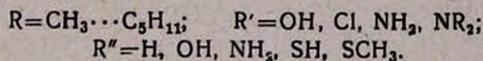
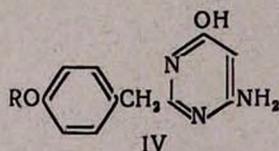
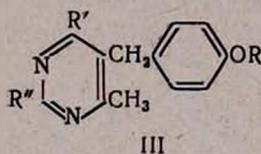
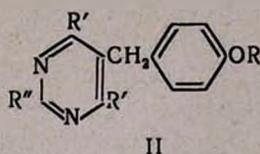
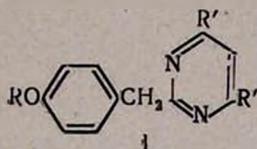
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 7 II 1968

С целью испытания канцеролитических свойств, взаимодействием 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-дихлорпириმიдинов с аммиаком и диметиламином синтезирован ряд 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-диамино- и 4,6-бис-(диметиламино)пириმიдинов.

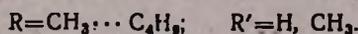
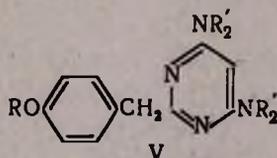
Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Предварительные исследования канцеролитических свойств ранее синтезированных производных пириимидина I, II, III, IV

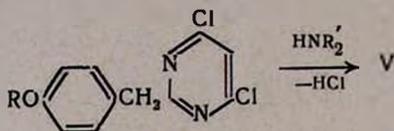


показали, что они проявляют антибластическую активность в отношении сарком М-1, 180 и 45 [1, 2]. Некоторые соединения из ряда 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидинов (I) и 2-(*n*-алкоксибензил)-4-амино-6-оксипиримидинов (IV) в максимально переносимых дозах угнетают рост саркомы 45 на 60—70% [3].

Продолжая исследования в этой области, мы синтезировали аналоги вышеуказанных пириимидинов с общей формулой V.



Синтез 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-диаминопиримидинов (V, R' = H) проводился взаимодействием 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидинов с избытком этанольного раствора аммиака.



Лучшие результаты получаются при нагревании реакционной смеси в автоклаве в течение 7—8 часов при температуре порядка 300°; диаминопроизводное получается с 85—90%-ным выходом.

2-(*n*-Алкоксибензил)-4,6-диаминопиримидины кристаллические вещества с высокой температурой плавления. Они растворяются в эфире, бензоле и хлороформе. Их можно перекристаллизовать из метанола или этанола.

2-(4-Алкоксибензил)-4,6-бис-(диметиламино)пиримидины (V, R' = =CH₃) синтезированы по той же схеме нагреванием соответствующих дихлорпиримидинов с диметиламином в среде этанола. Реакцию также следует проводить в автоклаве при 170—180°. Средний выход продукта реакции составляет 80%. Температуры плавления 4,6-бис(диметиламино)пиримидинов ниже чем у соответствующих диаминопиримидинов. Они умеренно растворяются в обычных органических растворителях. Их можно перекристаллизовывать из ацетона.

Взаимодействие 2-(*n*-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина с бензольным раствором этиленмина в присутствии триэтиламина при комнатной температуре приводит к замещению только одного хлора с образованием 2-(*n*-метоксибензил)-4-хлор-6-этиленминопиримидина.

Экспериментальная часть

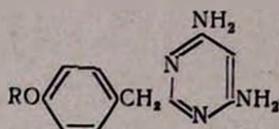
2-(*n*-Алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидины. Синтезированы взаимодействием 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-диоксипиримидинов с хлорокисью фосфора [2].

2-(*n*-Алкоксибензил)-4,6-диаминопиримидины. В стальной автоклав, емкостью 100 мл, погружают 0,01 моля 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 50 мл этанольного раствора аммиака (содержащего 0,05—0,06 моля аммиака) и нагревают при 300° около 8 часов. К охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси приливают 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и отгоняют спирт. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

2-(*n*-Алкоксибензил)-4,6-бис-(диметиламино)пиримидины. Смесь (0,01 моля) 2-(*n*-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 2,25 г (0,05 моля) диметиламина в 50 мл абсолютного этанола нагревают в стальном автоклаве при температуре 170—180° 5—6 часов. Отгоняют спирт досуха, осадок растворяют в 30 мл 10%-ного раствора едкого натра и

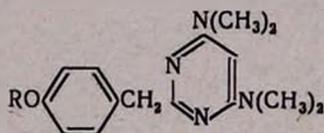
экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой, высушивают над сернокислым натрием и после удаления эфира полученные вещества перекристаллизовывают из небольшого количества ацетона (табл. 2).

Таблица 1



R	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	211—212	91,3	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O	62,54	62,59	6,32	6,12	23,95	24,33
C ₂ H ₅	192—193	89,4	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O	63,96	63,91	6,82	6,60	22,62	22,95
C ₃ H ₇	186—187	87,9	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O	64,78	65,09	7,13	7,02	21,76	21,69
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	191—192	88,8	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O	64,88	65,09	7,11	7,02	21,43	21,69
C ₄ H ₉	168—169	87,5	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O	65,70	66,15	7,50	7,40	20,71	20,57
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	203—204	87,4	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O	66,03	66,15	7,17	7,40	20,50	20,57

Таблица 2



R	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	113—114	81,8	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O	67,41	67,10	7,74	7,74	20,09	19,56
C ₂ H ₅	86—87	80,6	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ O	68,07	67,96	8,39	8,05	18,68	18,65
C ₃ H ₇	52—53	80,5	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O	69,04	68,77	8,31	8,36	17,75	17,81
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	82—83	79,8	C ₁₈ H ₂₆ N ₄ O	68,73	68,77	8,37	8,36	17,97	17,81
C ₄ H ₉	60—61	81,5	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ O	69,63	69,47	8,34	8,59	17,60	17,05
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	74—75	82,4	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ O	69,69	69,47	8,71	8,59	17,55	17,05

2-(*p*-Метоксибензил)-4-этиленимино-6-хлорпиримидин. Смесь 2,69 г (0,01 моля) 2-(*p*-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина, 1,29 г (1,83 мл, 0,03 моля) этиленимина, 5 г триэтиламина и 50 мл абсолютного бензола оставляют при комнатной температуре в течение 6—7 часов. Затем отфильтровывают хлоргидрат триэтиламина и от-

гоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. Густой маслообразный остаток высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 2,3 г (83,6%). Найдено %: С 60,73; Н 5,34; N 15,01; Cl 13,21. $C_{14}H_{14}N_3ClO$. Вычислено %: С 60,98; Н 5,11; N 15,24; Cl 12,85.

ՊԻՐԻՄԻՊԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

V. 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիււթու- եւ 4,6-ՌՍ-(դիւսթու-
ալուա) ՊԻՐԻՄԻՊԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կանցերալիտիկ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիքլորպիրիմիդինների և ամոնիակի ու դիմեթիլամինի փոխազդմամբ սինթեզված են մի շարք 2-(պ-ալկոքսիբենզիլ)-4,6 - դիամինա-4,6-բիս-(դիմեթիլամինա)պիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967); А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, (1968).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
3. Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Биол. ж. Армении, 22, (1969).

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ В ХЛОРОПРЕНЕ

К. А. КУРГИНЯН и В. Т. ШИРИНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 IX 1966

Исследован состав товарного хлоропрена, полученного из карбидного ацетилена. Показано, что в хлоропрене, помимо описанных в литературе примесей, содержатся также диацетилен, *транс*-1,2-дихлорэтилен, винилиденхлорид, 1-хлорбутадиен-1,3 и 1,2-дихлорбутадиен-1,3. Определены процентные содержания указанных примесей в хлоропрене.

Рис. 1, библиографических ссылок 10.

В производстве хлоропреновых каучуков важную роль играет чистота исходного мономера-хлоропрена.

Незначительные количества примесей в хлоропрене отрицательно влияют как на ход процесса полимеризации, так и на качество готового продукта. Так, например, винилацетилен и винилацетиленовые соединения, окисляясь, образуют активные перекиси, которые вызывают процесс разветвления или сшивания полимерных молекул. Наличие диацетилена в хлоропрене приводит к ухудшению физико-механических показателей полимера [1]. Нередки также случаи, когда нестандартность хлоропреновых каучуков невозможно объяснить влиянием известных примесей и факторов. Поэтому идентификация примесей в хлоропрене и изучение влияния каждой из них на процесс полимеризации хлоропрена и на качество полученных полимеров приобретает как практическое, так и теоретическое значение. Исходя из изложенного, нами исследован состав хлоропрена, полученного из карбидного ацетилена.

Экспериментальная часть

Исследование состава товарного хлоропрена проводилось хроматографическим методом [2]. Предварительный подбор стационарной жидкости, обеспечивающей хорошее разделение примесей в данном случае, являлся трудновыполнимой задачей, связанной с отсутствием качественной информации об анализируемой пробе. Однако, проведенные нами ранее работы по очистке хлоропрена препаративным хроматографическим методом указывают на целесообразность применения дибутилфталата (ДБФ) в качестве стационарной жидкой фазы для разделения примесей хлоропрена [3]. Было установлено, что хорошее разделение примесей и хлоропрена получается на колонке с 25% ДБФ на диатомитовом кирпиче с размерами частиц 0,25—0,5 мм. В качестве колонки применялась U-образная трубка из нержавеющей стали диаметром 12 мм и длиной 3 м. Подбор колонки такого срав-

нительно большого диаметра позволяет увеличить количество подаваемой на анализ пробы, следовательно и чувствительность прибора относительно микропримесей. Следует отметить, что удовлетворительное разделение примесей хлоропрена получается также на триэтиленгликоле и трикрезилфосфате.

Было показано, что примеси хлоропрена в указанных условиях не претерпевают каталитических или изомерных превращений; при хроматографировании отдельных примесей образование новых компонентов нами не обнаружено. Исследование состава хлоропрена на

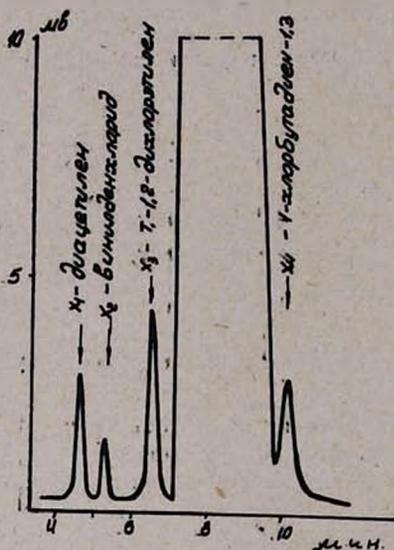


Рис. Хроматограмма товарного хлоропрена. Колонка с дибтилфталатом, нанесенным на диатомитовый кирпич в количестве 25% вес., температура 70°, расход газа-носителя 5 л/ч.

поглощения и времени удерживания было доказано, что компонент X_3 является *транс*-1,2-дихлорэтиленом.

Для выяснения возможности образования дихлорэтилена из ацетилен, содержащегося в винилацетилене, в процессе синтеза хлоропрена нами проведен следующий опыт: через катализатор гидрохлорирования винилацетилен (CuCl, HCl, FeCl₂) сначала был пропущен кислород для частичного окисления Cu⁺ до Cu⁺⁺, после чего в систему пропускалась 3%-ная смесь ацетилен с винилацетиленом. Продукты превращения подсушивались и конденсировались. Хроматографический анализ конденсата показал наличие большого количества дихлорэтилена. Образование дихлорэтилена в купрокаталитических растворах, содержащих хлорную медь, нами подробно рассмотрено в [5].

указанной установке показало, что в нем, помимо указанных в литературе примесей [1, 4], содержатся также четыре компонента — X_1 , X_2 , X_3 , X_4 (см. рис.). Непосредственная идентификация этих примесей в связи с их малым содержанием затруднительна; поэтому было применено концентрирование последних. Ректификацией хлоропрена-сырца выделено несколько фракций. Хроматографическое исследование показало, что полученная при 30–40° фракция значительно богаче компонентами X_2 , X_3 . После такого обогащения фракция подавалась в хроматографическую препаративную колонку для разделения [3]. Выделенный компонент X_3 характеризуется следующими константами: т. зам. = –50°; $n_D^{15} = 1,4490$; % Cl = 73,0. На основании найденных констант, ИК и УФ спектров

Из-за малого содержания компонентов X_1 и X_2 во фракции нам не удалось выделить их в чистом виде. Для идентификации этих компонентов фракция, богатая компонентами X_1 , X_2 , пропускалась через разделительно-препаративный хроматограф. После разделения компоненты улавливались в охлажденных ловушках, содержащих четыреххлористый углерод и этиловый спирт, и изучались спектральным и химическим методами.

ИК спектральный анализ раствора с компонентом X_1 в четыреххлористом углероде показал наличие группы $\text{HC}\equiv\text{C}$ —. Это подтвердилось и химическим анализом. В спиртовой раствор компонента X_1 был введен раствор Илосвая; при этом образовался кирпично-красный осадок, характерный для ацетиленидов меди (при ударе взрывается). Хроматографическое исследование показало, что время выхода компонента X_1 совпадает со временем выхода диацетилена. Добавка диацетилена к раствору компонента X_1 и последующее хроматографирование показало увеличение пика компонента X_1 . Таким образом, полученные данные позволяют констатировать, что компонент X_1 является диацетиленом.

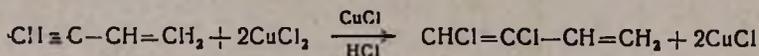
ИК спектр поглощения раствора компонента X_2 в четыреххлористом углероде полностью совпал со спектром искусственной смеси винилиденхлорид — четыреххлористый углерод. Время удерживания компонента X_2 также совпало со временем удерживания винилиденхлорида. Добавка винилиденхлорида к раствору компонента X_2 и последующее хроматографирование смеси показало увеличение пика X_2 . Таким образом, было доказано, что компонент X_2 является винилиденхлоридом.

Хроматографирование показало, что винилацетилен также содержит диацетилен и винилиденхлорид. Следовательно, диацетилен и винилиденхлорид образуются в процессе синтеза винилацетилена и попадают в хлоропрен вместе с ним. Образование диацетилена в процессе гидрохлорирования винилацетилена за счет содержащегося в нем ацетилена, с кинетической точки зрения, как нами было показано [6], мало вероятно.

Компонент X_4 был выделен в достаточно чистом виде многократной ректификацией кубового остатка ректификационной колонны хлоропрена: т. кип. = $65,4^\circ/675$ мм; $67,7^\circ/760$ мм; $n_D^{20} = 1,4688$; % Cl = $40,3$; т. зам. — 110° . На основании полученных данных сделан вывод, что компонент X_4 является 1-хлорбутadiеном-1,3. Наличие 1-хлорбутadiена-1,3 в хлоропрене впервые было обнаружено нами совместно с Мелконяном и Хачванкян [3], а выделение его из хлоропрена и идентификация были осуществлены Бродским и соавторами [7], считавшими, что идентифицированный ими компонент является той примесью хлоропрена, которая именуется „изомер“-ом. Такое утверждение нам кажется не убедительным, так как хлоропрен, наряду с 1-хлорбутadiеном-1,3, содержит также „изомер“-4-хлорбутadiен-1,2.

Исследование условий образования 1-хлорбутадиена-1,3 из винилацетилен в процессе гидрохлорирования последнего показало следующее. Когда через катализатор гидрохлорирования пропускается винилацетилен в условиях, соответствующих производственным, то конверсия винилацетилен в 1-хлорбутадиен-1,3 достигает 0,01%. При увеличении температуры от 40 до 85° наблюдается увеличение конверсии, примерно, до 0,03%. Уменьшение кислотности, а также увеличение концентрации хлористой меди в каталитическом растворе приводит к резкому возрастанию конверсии винилацетилен в 1-хлорбутадиен-1,3. В литературе [8] указывается, что образование хлоропрена из винилацетилен осуществляется в две стадии. Сначала, винилацетилен, взаимодействуя с соляной кислотой, образует 4-хлорбутадиен-1,2. Последний, под влиянием изомеризирующего агента—солянокислого раствора хлористой меди, перегруппировывается в хлоропрен. Интересно было выяснить—не образуется ли 1-хлорбутадиен-1,3 изомеризацией 4-хлорбутадиена-1,2. Для проверки возможности указанной изомеризации нами был синтезирован 4-хлорбутадиен-1,2 и исследована его изомеризация при различных температурах и концентрациях хлористой меди и соляной кислоты. Хроматографический анализ продуктов изомеризации 4-хлорбутадиена-1,2 показал полное отсутствие 1-хлорбутадиена-1,3; во всех случаях единственным продуктом изомеризации был хлоропрен. Таким образом, полученные данные указывают на то, что образование 1-хлорбутадиена-1,3 не проходит через 4-хлорбутадиен-1,2.

Из кубового остатка ректификационной колонны хлоропрена был выделен еще один компонент с т. кип. 55—56°/100 мм; $n_D^{20}=1,5071$; $d_4^{20}=1,2031$. Указанные константы соответствуют константам 1,2-дихлорбутадиена-1,3 [9]. О возможности образования 1,2-дихлорбутадиена-1,3 из винилацетилен в купрокаталитических растворах, содержащих хлорную медь, указывается в работах [9, 10].



Видимо, аналогичным образом происходит образование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в процессе гидрохлорирования винилацетилен. Образование хлорной меди в указанном процессе может произойти в результате окисления хлористой меди либо кислородом, содержащимся в винилацетилене, либо хлором, имеющимся в хлористом водороде.

Количественное определение диацетилен, *транс*-1,2-дихлорэтилена, винилиденхлорида, 1-хлорбутадиена-1,3 и 1,2-дихлорбутадиена-1,3 в товарном хлоропрене проводилось также на описанной выше хроматографической установке. Среднее содержание примесей в товарном хлоропрене в % вес.: диацетилен 0,002, *транс*-1,2-дихлорэтилен 0,015, винилиденхлорид 0,011, 1-хлорбутадиен-1,3 0,613, 1,2-дихлорбутадиен-1,3 0,052.

ՔԼՈՐՍՊՐԵՆԻ ՄԵՋ ՊԱՐՈՒՆԱԿՎՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ԽԱՌՆՈՒԿՆԵՐԻ
ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄ ԵՎ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԳՆՅԱՆ ԵՎ Վ. Թ. ՇԻՐԻՆՅԱՆ

Ս. մ փ ն փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է կարբիդային ացետիլենից ստացված բլորապրենի կազմը: Ցույց է տրված, որ բլորապրենը դրսևանության մեջ նշված խառնուկներից բացի, պարունակում է նաև դիացետիլեն, վինիլիդենբլորիդ, տրանս-1,2-դիբլորիթիլեն, 1-բլորոտադիեն-1,3 և 1,2-դիբլորոտադիեն-1,3: Որոշված է նշված խառնուկների տեղոսային բաղադրությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Материалы научного совещания стран участниц СЭВ по исследованиям и производству СК. часть III, Ленинград, 1958.
2. К. А. Кургиян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 20, 242 (1967).
3. Л. Г. Мелконян, К. А. Кургиян, И. Б. Хачванкян, НТ—сборник Химия и хим. технология, АрмИНТИ, Ереван, 3, 11 (1962).
4. Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, Москва, 1947; J. Brodsky, Chem. prum., 10 (35) 460 (1960).
5. К. А. Кургиян, Арм. хим. ж., 21, 128 (1968).
6. К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 705 (1967).
7. J. Brodsky, M. Bezděk, J. Lukáš, F. Hrabá'k, Chem. prum., 1, 28 (1965).
8. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
9. А. Л. Клыбинский, А. С. Волькенштейн, А. П. Орлов, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
10. ФРГ, пат., 1011414 [РЖХим., № 20, 68311 (1958)].

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОГО ВОЛОКНА

III. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТАЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН

М. Г. БОЯХЧЯН, А. Е. АКОПЯН и Р. Л. АВОЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 16 VI 1967

Процесс химической обработки поливинилспиртовых волокон (ПВС волокон) формальдегидом вызывает изменения в их надмолекулярной структуре. Режим предварительной термообработки почти не влияет на структуру ацеталированного волокна. Волокна, термообработанные в натянутом и свободном состоянии, при ацеталировании приобретают одинаковую структуру.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Результаты, полученные при изучении влияния ацеталирования на структуру и свойства ПВС волокон привели исследователей к противоположным мнениям: одни считают [1], что химическая обработка оказывает влияние только на свойства волокон, не вызывая изменений в его структуре, по мнению других [2], в процессе ацеталирования возможны изменения в кристаллической структуре. Имеющиеся в литературе данные в основном получены при исследовании волокон из поливинилового спирта, полученного лаковым методом.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования процесса ацеталирования и в связи с этим изменения в кристаллической структуре поливинилспиртовых волокон, полученных на основе эмульсионного поливинилацетата.

Экспериментальная часть

При опытах были использованы волокна, полученные в цехе опытных установок Ереванского отдела „Армниихимпроекта“-а.

Поливиниловый спирт, из которого было формовано волокно, имел следующую характеристику: молекулярный вес 104200, степень полимеризации 2375.

В процессе формования волокно было подвергнуто горячей мокрой вытяжке (степень горячей мокрой вытяжки равна 227%), промывке и сушке (оба процесса были проведены в натянутом состоянии). Полученное спиртовое волокно имело следующие показатели: номер 6650, прочность (ркм) 36,8, удлинение (%) 24,8.

Термообработка волокна проводилась в атмосфере горячего воздуха в свободном и натянутом состоянии. Режим термообработки был выбран исходя из литературных данных [2, 3]: температура термообработки 205—220°, продолжительность 5—15 минут.

Термообработка в натянутом состоянии, а также горячая вытяжка волокон проводилась в две стадии: горячая вытяжка на 0—40% при 195—200° в течение 1,5—2 минут и дальнейшая термообработка в натянутом состоянии при 210°. Общая продолжительность процесса термообработки 10 минут.

Полученные образцы волокон были подвергнуты ацеталированию при оптимальных условиях в сульфатной ванне, описанной нами ранее [4].

Рентгенографическое исследование термообработанных и ацеталированных волокон было проведено в камере РКД, на медном излучении. Съемка проводилась при вращении образцов вокруг оси волокон.

Кроме прямого рентгенографического исследования изменений структуры ПВС волокна, о последних можно судить и по таким косвенным показателям, как степень сорбции йода и плотность волокон.

Определение плотности волокон проводилось в градиентной трубке, описанной нами ранее [5]. Сорбцию йода волокнами проводили по методу, предложенному ВНИИВ [6].

Обсуждение результатов

Расшифровка рентгенограмм показала, что ПВС волокна, подвергнутые термообработке при различных режимах, а затем ацеталированные отличаются степенью текстурированности и кристалличности.

Исходное ПВС волокно представляет собой высококристаллический полимер с аксиальной структурой большой дисперсии, что видно из наличия множества дуг слабой прерывистости (рис. 1).



Рис. 1. Исходное ПВС волокно.

Термообработка в свободном состоянии приводит к некоторой дезориентации кристаллов, причем повышение температуры термообработки ухудшает ориентацию макромолекул, а увеличение продолжительности термообработки почти не сказывается на структуре полимера.

Вообще, термообработка в интервале 205—220° мало влияет на структуру и, в частности, на кристалличность полимера (рис. 2а, б).

В статье Гинзбурга, Сорокина и Френкеля [7] отмечается обратное явление, т. е. при термообработке волокна кристаллиты самоориентируются.

Причина кажущегося несоответствия с нашими выводами заключается в том, что после формирования ПВС волокно, применявшееся в наших опытах, было подвергнуто дополнительно горячей мокрой вытяжке на 227%, а также промывке и сушке в натянутом состоянии. Поэтому дальнейшая термообработка в свободном состоянии привела к некоторому снижению ориентации кристаллитов, однако заметных изменений в степени кристалличности не наблюдается. По-видимому, первоначальная горячая мокрая вытяжка привела к большему росту ориентации и кристалличности волокна, чем это имело бы место при термообработке в свободном состоянии.



Рис. 2. ПВС волокно, подвергнутое термообработке в свободном состоянии в течение 10 минут при: а — 210°; б — 220°.

Иная картина получается когда образцы волокна подвергаются горячей вытяжке и термообработке в натянутом состоянии (рис. 3а, б).

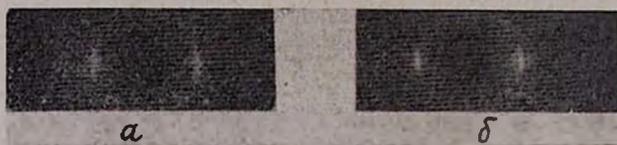


Рис. 3. ПВС волокна, подвергнутые горячей вытяжке (Vc) и термообработке в натянутом состоянии при 210° в течение 10 минут; а — Vc 0%; б — Vc 40%.

В результате образуются высококристаллические текстурированные полимеры с упорядоченной структурой, что выражается в наличии относительно четких рефлексов и дальнего порядка. Сопоставление рентгенограмм этих образцов показывает, что ориентация макромолекул (кристаллитов) и кристалличность в полимере находятся в прямой зависимости от величины горячей вытяжки. Она увеличивает ориентацию и уменьшает угол дисперсии макромолекул. Здесь налицо характерная для волокон аксиальная текстура.

На рентгенограммах волокон, подвергнутых ацеталированию после предварительной термообработки наглядно видно резкое падение кристалличности и текстурированности полимера. Исчезает дальний порядок, вместо четких, прерывистых рефлексов появляются некоторые размытые дужки и существенно растет относительная интенсивность аморфного гало. Все образцы ПВС волокон, независимо от условий

предварительной термообработки в процессе ацеталирования приобретают почти одинаковую структуру (рис, 4а, б).

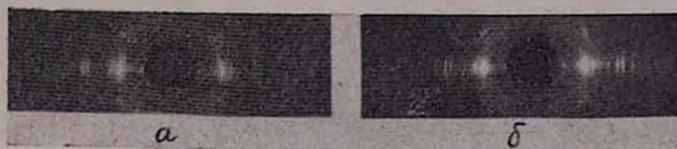


Рис. 4. ПВС волокна, подвергнутые ацеталированию после предварительной термообработки при 210° в течение 10 минут: а — термообработка в свободном состоянии; б — волокно подвергнуто горячей вытяжке на 40% и термообработке в натянтом состоянии.

Этот вывод также подтверждается такими косвенными данными как плотность волокон и степень сорбции йода. Эти изменения, как известно, непосредственно связаны с изменениями надмолекулярной структуры ПВС волокон.

Данные по степени сорбции йода и плотности некоторых образцов волокон приведены в таблице.

Таблица
Зависимость степени сорбции йода (J_2 , мг/г) волокнами и их плотности (d г/см³) от термообработки и ацеталирования

Режим термообработки, °С — мин.	Показатели волокна			
	термообработанное		ацеталированное	
	d	J_2	d	J_2
Спиртовое волокно	1,283	37,4		
Волокно термообработанное в свободном состоянии в течение 10 мин. при				
205°	1,325	31,6	1,185	107,2
210°	1,325	33,6	1,240	104,9
215°	1,275	31,8	1,200	103,2
220°	1,265	30,1	1,223	105,4
Волокно термообработанное в натянтом состоянии при 210° в течение 10 мин.				
$V_c=0\%$	1,315	28,6	1,280	80,2
$V_c=20\%$	1,310	25,8	1,275	55,8
$V_c=40\%$	1,282	27,4	1,260	45,4

Известно, что надмолекулярная структура ПВС волокна образуется в процессе его формования и термической обработки. При термообработке происходит перераспределение водородных связей [8] и возникают эфирные мостики [9], вследствие сшивания макромолекул.

В процессе химической обработки происходит замещение гидроксильных групп на формильные, вначале в аморфных зонах, затем

частично и в кристаллических. Замещение может происходить как внутри одной макромолекулы, так и между различными макромолекулами.

Исходя из вышеизложенного, а также результатов рентгенографического анализа, степени сорбции йода и плотности волокна, можно полагать, что в процессе ацеталирования происходит разрушение структурных образований термообработанного ПВС волокна и возникновение новых. При ацеталировании происходит не только замещение ОН-групп на формильные, но и разрыв водородных связей между гидроксильными группами как внутри одной макромолекулы, так и между различными макромолекулами. Этим и объясняется уменьшение кристалличности в ПВС волокнах.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԹԵԼԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

III. ԱՅՆՏԱԿԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ
ՄԱՆՐԱԹԵԼԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԲՈՅԱԽՉՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յորմալոգեհիզով պոլիվինիլսպիրտի մանրաթելերի քիմիական մշակումը հանգեցնում է նրանց վերմոլեկուլային կառուցվածքի նշանակալի փոփոխման: Մանրաթելերի նախնական ջերմային մշակման ուժեղ գրեթե չի ազդում ացետալացումից հետո ստացված նրանց կառուցվածքի վրա:

Ազատ և ձգված վիճակում ջերմամշակված մանրաթելերը ացետալելուց հետո ձեռք են բերում նման կառուցվածք:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Sakurada, Koll. Z., 139, 155 (1954); Alexandru Lupu, Faserf u. Textilf, 11, 5, 213 (1960).
2. К. Е. Перепелкин, Л. Е. Утевский, Химические волокна, 6, 7 (1962).
3. N. Masamitsu, T. Hideo, Пат. США кл. 8—1301, [РЖХ 21с638п (1965)]; Магацу-РЖХ 56141 (1957).
4. М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, О. С. Эгинян, Промышленность Армении, № 4, 8 (1962).
5. М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, О. С. Эгинян, (сообщение 2) в печати.
6. К. Е. Перепелкин, Л. Е. Утевский, А. И. Орлова, Л. П. Стефанович, Химические волокна, № 5, 17 (1964).
7. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокич, С. Я. Френкель, ФТТ, 8, 3, 647 (1966).
8. Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. И. Меос, ЖПХ, 7, 36 (1963).
9. С. Н. Ушаков, Синтетические волокна из поливинилового спирта, ЦБТИ, 1960, стр. 11.

УВЕЛИЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРА В ЛАТЕКСЕ

И. С. БОШНЯКОВ, Р. К. ЖАМАГОРЦЯН, А. С. МАРГАРЯН и Д. В. МЕЛИКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 13 I 1967

Исследовано влияние „затравки“ на образование фракции частиц полимера больших размеров в хлоропрен-изопреновых и хлоропреновых латексах. При высокой скорости полимеризации хлоропрена „затравка“ не оказывает заметного влияния на размер глобул полимера в латексе; при малой скорости полимеризации „затравка“ обуславливает образование частиц полимера больших размеров и их полидисперсности. Рис. 6, библиографические ссылки 2.

Размеры частиц полимера в синтетических латексах намного меньше, чем в натуральном латексе гевеи [1]. В большинстве случаев диаметры этих частиц находятся в пределах 200—1000 Å. Для получения концентрированных латексов, сохраняющих текучесть, необходимо, чтобы частицы полимера имели большие размеры.

По современным воззрениям размер полимерных частиц в латексе обуславливается природой и количеством мицелл эмульгатора, имеющихся в системе в начальный период процесса полимеризации. При уменьшении количества мицелл эмульгатора в системе величина частиц полимера в готовом латексе увеличивается. Возможность получения крупных частиц полимера ограничивается определенной минимальной концентрацией эмульгатора, необходимой для коллоидной устойчивости латекса. С целью получения латекса с глобулами полимера больших размеров, исследовали эмульсионную полимеризацию мономеров с применением метода „затравки“ [2] — введением в исходную эмульсию мономеров небольшого количества готового латекса, не содержащего стабилизатора. При этом предполагалось, что проведение полимеризации в присутствии частиц полимера создаст такие условия, что уже в начальный период, когда концентрация мономера высока, реакция полимеризации будет протекать преимущественно на поверхности полимерных частиц, покрытых эмульгатором или в полимерно-мономерных частицах.

Результаты, изложенные в данной работе, были получены при изучении эмульсионной полимеризации хлоропрена и сополимеризации хлоропрена с изопреном. В качестве „затравки“ применяли латекс того же состава, что и исходная эмульсия мономеров.

В готовых латексах определяли размеры частиц полимера по снимкам, полученным на электронном микроскопе марки „Tesla-BS-242“. По этим данным были построены численные кривые распределения частиц полимера по их диаметрам. Построение кривых производили по общепринятому методу в координатах $F-D$ (где F — % содержания фракции частиц полимера, D — диаметр частиц). Хлоропрен—

изопреновые латексы получали путем сополимеризации в эмульсии смеси мономеров при соотношении последних 80:20. Полимеризацию проводили в колбах, снабженных обратным холодильником и гидрозатвором, при 42°. В качестве эмульгатора применяли комбинацию из резината натрия — 1% и натриевых солей газойлевого контакта — 15% (в расчете на сумму мономеров). Продолжительность процесса полимеризации составляла около 20 часов.



Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропрен—изопренового латекса, полученного без применения „затравки“.

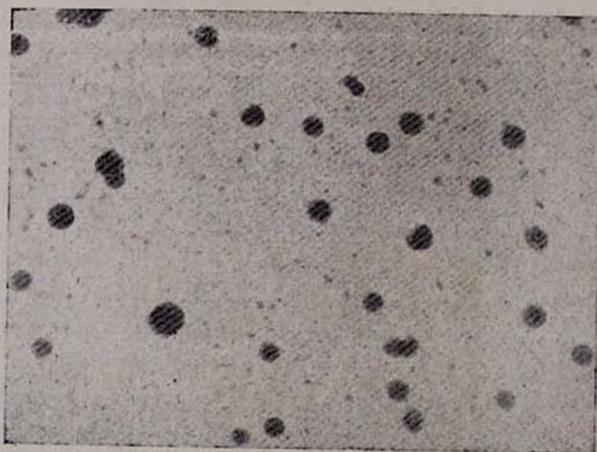


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропрен—изопренового латекса, полученного в присутствии 4% „затравки“.

На рисунках 1 и 2 представлены электронно-микроскопические снимки образцов латексов, полученных без „затравки“ и в присутствии 4% „затравки“.

Как показывают эти снимки, введение готового латекса в исходную эмульсию мономеров приводит к резкому возрастанию размеров частиц полимера. На рисунке 3 приведены численные кривые распределения частиц полимера по диаметрам в зависимости от концентрации „затравки“.

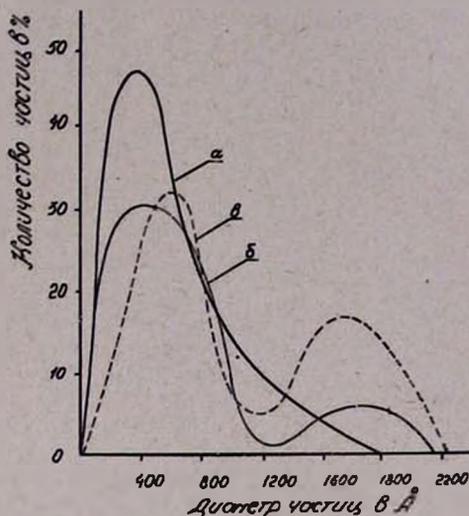


Рис. 3. Численные кривые распределения частиц полимера в хлоропрен—изопреновом латексе по их диаметрам: а—без „затравки“, б — 3% „затравки“, в — 6% „затравки“.

Интересно отметить, что эти кривые состоят практически из двух отдельных ветвей, каждая из которых имеет максимум. Такое распределение полимерных частиц по размерам, по-видимому, можно объяснить тем, что в начальный период полимеризация протекает параллельно, как в мицеллах, так и в полимерно-мономерных частицах, введенных в эмульсию в виде „затравки“. Первая ветвь кривой, находящаяся в области относительно небольших размеров частиц полимера ($D_{ср} = 100—1000 \text{ \AA}$), очевидно отражает количество частиц, образующихся в начальный период полимеризации в основном в мицеллах эмульгатора. Вторая ветвь кривой, расположенная в области больших размеров частиц полимера ($D_{ср} = 1000—2200 \text{ \AA}$), соответствует количеству частиц, образовавшихся в результате протекания полимеризации мономеров в полимерных частицах, введенных в систему в виде „затравки“. Поэтому при увеличении количества „затравки“ доля полимерных частиц больших размеров увеличивается, а малых — соответственно уменьшается. При исследовании влияния „затравки“ на величину частиц полимера при эмульсионной полимеризации одного хлоропрена были получены иные результаты. Полимеризацию хлоропрена проводили при 40° . В качестве эмульгатора применяли додецилсульфонат натрия — 1% (в расчете на мономер). В этих условиях 95%-ное превращение хлоропрена в полимер достигалось за 2,5 часа. Численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах приведены на рисунке 4 (а, б). Эти кривые показывают, что введение „затравки“ в данном случае не приводит к увеличению размеров частиц в готовом латексе. По нашему предположению, такую аномалию можно объяснить большой скоростью полимеризации хлоропрена в выбранных условиях проведения опытов. В действительности при меньшей скорости полимеризации хлоропрена введение „затравки“ обуславливает образование фракции глобул полимера с большими размерами. Снижение скорости полимеризации

достигалось путем уменьшения концентрации инициатора полимеризации в начале процесса. Продолжительность полимеризации до 95% конверсии при этом составляла 12 часов. Численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах приведены

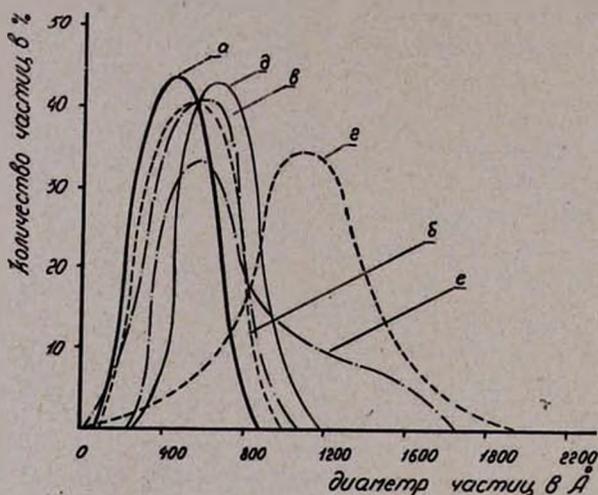


Рис. 4. Численные кривые распределения частиц полимера в хлоропреновом латексе. Продолжительность полимеризации 2,5 часа: а — без „затравки“, б — в присутствии „затравки“. Продолжительность полимеризации 12 часов: а — без „затравки“, б — в присутствии „затравки“. Температура полимеризации 10°. а — без „затравки“, б — в присутствии „затравки“.

на рисунке 4 (в, г). Еще контрастнее влияние скорости полимеризации хлоропрена на образование фракции частиц полимера больших размеров, обусловленное введением в систему „затравки“, проявляется при проведении полимеризации при низкой температуре (10°). Продолжительность процесса полимеризации при этой температуре составляла 15 часов. На рисунках 5 и 6 приведены электронно-микроскопические снимки образцов хлоропреновых латексов, синтезированных при этой температуре, а на рисунке 4 (д, е) представлены численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах. Сопоставление снимков и кривых показывает, что введение „затравки“ приводит к образованию фракции глобул полимера с большими размерами и повышению их полидисперсности.

Таким образом, варьируя количество „затравки“ и скорость полимеризации мономеров можно получать полидисперсные латексы с частицами нужных размеров.



Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропренового латекса, полученного при температуре 10° без применения „затравки“.



Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропренового латекса, полученного при температуре 10° в присутствии „затравки“.

ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ՄԵԾԱՑՈՒՄԸ ԼԱՏԵՔՍՈՒՄ

Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ, Ռ. Կ. ԺԱՄԿՈՐՇՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Գ. Վ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ՚ մ

Ուսումնասիրված է «մերան»-ի ազդեցությունը լատեքսում պոլիմերի մասնիկների մեծության և ըստ տրամադժի նրանց բաշխման վրա:

Լատեքսի էլեկտրոնա-միկրոսկոպիական նկարների միջոցով ցույց է տրված, որ պոլիմերացման փոքր արագության դեպքում «մերան»-ի առկայու-

թյունը հանգեցնում է մեծ շափերի պոլիմերային մասնիկների առաջացման և պայմանավորում է նրանց բազմադիսպերսությունը:

Պոլիմերացման մեծ արագության դեպքում «մերան»-ն պոլիմերի մասնիկների շափերի վրա զգալի ազդեցություն չի գործում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Borders, R. M. Pierson, Eng. Chem., 40, 1475 (1948).
2. Г. С. Уитби, К. К. Дэвис, Р. Ф. Данбрук, Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957, стр. 635.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.4+547.322

О РЕАКЦИИ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА
 С ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ХЛОРИДАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН и Э. Т. КАРАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

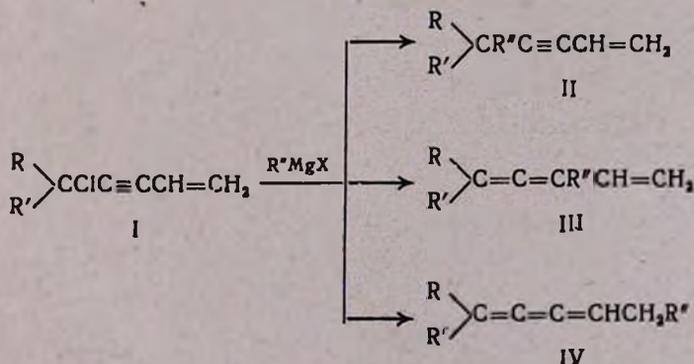
Поступило 29 IX 1967

При взаимодействии реактива Гриньяра и винилацетиленовых хлоридов I в основном происходит аномальное замещение галогена и наряду с ацетиленовыми углеводородами II образуются алленовые III и кумуленовые IV углеводороды.

Известно, что взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с литийэтилом или литийбутилом [1] при -10 (-20°) приводит к образованию смеси соответствующих алленовых, изопропенилалленовых и кумуленовых, а с этилмагнийбромидом и фенилмагнийбромидом [2] при 60° —винилацетиленовых и алленовых углеводородов. В последнем случае авторами индивидуальные алленовые соединения не выделены. Их наличие в продуктах реакции показано окислением полученных углеводородов.

Ранее нами было показано, что при замещении хлора в хлоридах I аминами происходит ацетилен—аллен—кумуленовая перегруппировка [3]. В продолжение наших исследований интересно было изучить возможность получения кумуленовых углеводородов при замещении хлора разными радикалами с помощью реакции Гриньяра.

Установлено, что при взаимодействии этил- и фенилмагнийбромидов с хлоридом I образуются ацетиленовые II, алленовые III и кумуленовые IV углеводороды.



Строение полученных соединений доказано данными спектрального анализа и идентификацией с известными образцами.

В ИК спектре соединения II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) найдено поглощение при частотах 2200, 1610, 3100 $см^{-1}$, характерное для сопряженных тройной и двойной связей и незамещенной винильной группы. В спектре соединения III ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) обнаружено поглощение аллена при 1950 $см^{-1}$ и незамещенной винильной группы при 3090 $см^{-1}$.

Соединения же IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$ и $R=CH_3$, $R'=C_4H_9$, $R''=C_2H_5$) отличались поглощением с сильной интенсивностью при 2060 $см^{-1}$. В последних соединениях частоты, характерные для аллена и ацетилена, не обнаружены. Кроме того, константы соединений II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) и IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) совпадают с константами известных образцов [1, 2]. Для полной идентификации мы воспользовались методом газо-жидкостной хроматографии. Хроматограмма соединений II, III, IV ($R=R'=CH_3$; $R''=C_2H_5$) (рис. 1) показывает, что пик А соответствует винилацетилену II, пик А^I — винилаллену III, а пик А^{II} — кумулену IV, причем их количества составляют 4, 61 и 35%, соответственно.

Попытка выделения чистых продуктов путем перегонки не увенчалась успехом. Нам удалось лишь почти в чистом виде выделить только кумуленовый углеводород, что видно из хроматограммы (рис. 2).

Все остальные соединения были идентифицированы аналогичным образом.

Хроматографическое разделение проводилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [4]; колонка $200 \times 0,4$ $см^{-1}$ с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН.

Экспериментальная часть

Взаимодействие этилмагнийбромиды с хлоридом I ($R=R'=CH_3$). К этилмагнийбромиду, приготовленному из 14,4 г (0,6 г-атома) магния и 65,4 г бромистого этила (0,6 моля) в 200 мл абсолютного эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 37,4 г (0,3 моля) свежеперегнанного диметилвинилэтинилхлорметана I ($R=R'=CH_3$) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -5° . Перемешивание при комнатной температуре продолжалось в течение 2-х часов. На следующий день реакционная смесь обрабатывалась 80 мл 5%-ной соляной кислоты при 0° . После обычной обработки получен 21 г (57,3%) вещества, кипящего при $49-60^\circ/41-15$ мм (хроматограмма, рис. 1). При повторной перегонке выделены: I фракция — 1,3 г винилацетиленового углеводорода II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$), т. кип. $47-51^\circ/38$ мм, n_D^{20} 1,4645 (по литературным данным т. кип. $43-44,5^\circ/30$ мм; [3], n_D^{20} 1,4630).

II фракция — 13 г в основном винилалленового углеводорода III ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$), т. кип. $70-71^\circ/25$ мм, n_D^{20} 1,4880 и III фракция — 4,6 г почти чистого кумуленового углеводорода IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$), т. кип. $59^\circ/13$ мм, n_D^{20} 1,5080 [1] (хроматограмма, рис. 2).

Аналогичным образом из 0,2 моля этилмагнийбромида и 0,1 моля метилбутилвинилэтинилхлорметана получено 12,7 г (77%) смеси продуктов II—IV ($R=CH_3$, $R'=C_4H_9$; $R''=C_2H_5$) в соотношении 5:57:48%. Из смеси выделено 1,5 г спектрально чистого кумулена IV, т. кип. $82-83^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5010.

Из 4,8 г (0,2 г-атома) магния приготовлен этилмагнийбромид и к смеси прибавлено 19 г (0,1 моля) этилбутилвинилэтинилхлорметана. Получено 14 г (77,3%) смеси продуктов II—IV ($R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$, $R''=C_2H_5$) с соотношением 6:46:38%.

Взаимодействие фенилмагнийбромида с диметилвинилэтинилхлорметаном. Аналогичным образом из 0,3 г моля фенилмагнийбромида и 0,15 моля диметилвинилэтинилхлорметана получено 14,3 г (46,1%) смеси продуктов II—IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) с соотношением продуктов 10:54:36%.

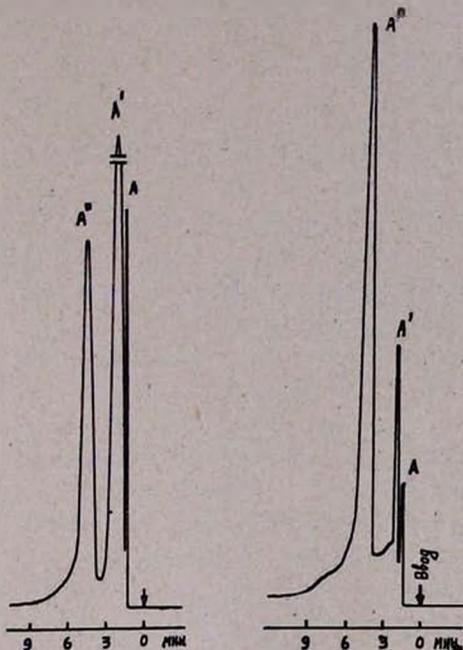


Рис. 1.

Рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Стадничук, В. А. Корнер, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 3279 (1964).
2. А. Н. Пудовик, Л. А. Мухамедова, ЖОХ, 21, 1472 (1951).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 307 (1962); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 507 (1964); 19, 864 (1966); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
4. J. Harbey, W. Nel, V. Pretorius, Nature, 181, 760 (1958).

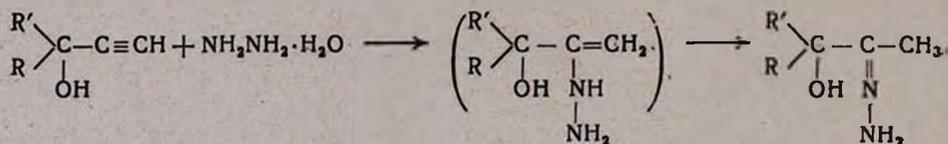
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.171.5+547.362

КОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С ГИДРАЗИНОМ

Ранее при исследовании реакции присоединения гидразина к ви-
 нилацетиленовым и диацетиленовым соединениям предполагалось, что
 промежуточные ацетиленовые гидразины подвергаются внутримоле-
 кулярной циклизации с образованием гетероциклических енгидрази-
 нов, которые через иминоформы превращаются в конечные пиразо-
 лины [1] и пиразолы [2].

Для подтверждения указанного механизма, в частности, превра-
 щения енгидразинов в устойчивые иминоформы (гидразоны) предств-
 ляло интерес изучение реакции присоединения гидразина к тройной
 связи в алифатическом ряду. В качестве соединений с тройной связью
 были выбраны α -ацетиленовые спирты, конденсация которых с гидра-
 зингидратом, как предполагалось, приводит к образованию гидразонов
 α -кетоспиртов по схеме:



Реакция конденсации осуществлялась нагреванием смеси ацетилено-
 вого спирта и гидразин-гидрата при 150° в запаянной ампуле. Так, из
 диметил-, метилэтил- и пентаметиленэтинилкарбинолов были полу-
 чены с выходами 51—55% следующие гидразоны, соответственно:

Гидразон диметилацетилкарбинола, т. кип. 93° при 10 мм;
 т. пл. 78—79° (из бензола). Найдено %: N 24,06, 24,25. C₅H₁₂ON₂.
 Вычислено %: N 24,11; пикрат, т. пл. 169—171° (из этанола):

Гидразон метилэтилацетилкарбинола, т. кип. 103° при 14 мм;
 n_D^{20} 1,4779; d_4^{20} 0,9886. MR_D найдено 37,21, вычислено 37,38 (по рефрак-
 циям связей Фогеля). Найдено %: N 21,13; 21,29. C₆H₁₄ON₂. Вычис-
 лено %: N 21,52.

Гидразон пентаметиленациетилкарбинола, вязкая масса, т. кип.-
 112° при 2 мм; n_D^{20} 1,5150. Найдено %: N 18,18, 18,11; C₈H₁₆ON₂. Вы-
 числено %: N 17,92; пикрат, т. пл. 186—187° (из этанола). Строение
 полученных гидразонов подтверждено встречным синтезом из гидра-
 зингидрата и соответствующих ацетилкарбинслов, а также методом
 ИК спектроскопии.

В ИК спектрах полностью отсутствует полоса поглощения ацетиленовой связи (2190 см^{-1}) и появляется новая полоса кетиминной группировки (1620 см^{-2}).

С. Г. МАЦОЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН,
М. А. ЭЛИАЗЯН,
Э. В. ОВАКИМЯН

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 13 IX 1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, ХГС, 1967, 378.
2. С. Г. Мацоян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Арм. хим. ж., 21, 998 (1968).

СИНТЕЗ α,ω -ДИ(АЛКИЛКАРБОКСИ)ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

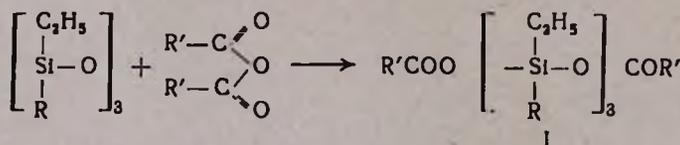
В литературе были описаны два способа получения α,ω -диацетоксиполиорганосилоксанов из октаметилциклотетрасилоксана и уксусного ангидрида [1].

В 1966 году нами были получены и охарактеризованы α,ω -ди(алкилкарбоксии)полиорганосилоксаны из полиорганосилоксанов и ангидридов одноосновных органических кислот с помощью реакции теломеризации. Реакции велись как в присутствии катализаторов ($ZnCl_2$ или $HClO_4$), так и в их отсутствии.

Полученные данные не публиковались, так как нами были даны заявки на авторские свидетельства. Вопрос об авторских свидетельствах пока не получил окончательного решения, а за это время в литературе появилось сообщение [2] о получении олигомеров ацетоксисилоксанов взаимодействием октаметилтетрасилоксана с уксусным ангидридом в отсутствие катализатора и в присутствии $ZnCl_2$ и $FeCl_3$.

Это обстоятельство побудило нас опубликовать в настоящем письме полученные нами данные.

Нами предложены способы получения α,ω -ди(алкилкарбоксии)полиорганосилоксанов теломеризацией полиорганосилоксанов с ангидридами одноосновных органических кислот (молярное соотношение 1:1) как в присутствии катализаторов ($ZnCl_2$ или $HClO_4$), так и в отсутствие катализатора согласно следующей схеме:



В отсутствие катализатора (способ А) реакция велась при 250° в запаянных стеклянных ампулах. В присутствии $ZnCl_2$ (способ Б) при 100° , а в присутствии $HClO_4$ (способ В) при комнатной температуре. Физические константы полученных веществ приведены в таблице.

М. О. МЕЛИКЯН,
 Д. А. ТЕРГАЗАРОВА

Ереванский научно-исследовательский
 институт химии

Поступило 2 I 1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ам. патент 2,910,496 1959; С. А., 54 (1960) 7561а Авт. свид. 176,893 1966; С. А. 64 (1966) 12723а.
2. С. Н. Борисов, Н. Г. Свиридова, J. Organomet. Chem. 11 (1), 27 (1968); С. А., 68 (1968) 29773в.

Вещества I	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	МКД		Выходн. %			А н а л и з, %							
					найдено	вычислено	способ А	способ Б	способ В	С		Н		Si		R _{COO}	
R=C ₂ H ₅ , R'=CH ₃	114/1	C ₈ H ₁₆ O ₆ Si ₃	1,4270	0,9920	105,78	106,12	33	63,54	30,1	46,78	47,08	8,81	8,88	20,53	20,62	28,71	28,89
R=CH ₃ , R'=CH ₃	87-90/0,5	C ₁₃ H ₃₀ O ₆ Si ₃	1,4145	0,9Ф81	92,80	92,23	—	28,07	—	42,38	42,59	8,72	8,27	22,98	22,98	—	—
R=C ₂ H ₅ , R'=CH ₃	138-139/0,5	C ₁₆ H ₄₂ O ₆ Si ₃	1,4311	0,9706	120,23	120,01	16,84	42,00	—	50,59	50,62	9,41	9,39	18,25	18,69	25,83	26,19
R=C ₂ H ₅ , R'=C ₂ H ₅	127/0,1	C ₁₈ H ₄₀ O ₆ Si ₃	1,4300	0,9812	114,59	115,38	22,43	44,80	—	49,63	49,19	9,29	9,23	19,38	19,29	33,73	33,45
R=C ₂ H ₅ , R'=C ₂ H ₅	177-180/2	C ₂₀ H ₄₄ O ₆ Si ₃	1,4318	0,5698	124,27	124,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R=C ₂ H ₅ , R'=C ₂ H ₅	161/0,5	C ₂₂ H ₄₈ O ₆ Si ₃	1,4339	0,9603	133,6	133,9	29,2	41,00	—	53,14	53,61	9,75	9,82	16,55	17,1	—	—
R=C ₂ H ₅ , R'=C ₂ H ₁₁	190-192/1	C ₂₄ H ₅₂ O ₆ Si ₃	1,4362	0,9531	142,99	143,16	20,68	46,8	—	55,30	55,33	10,21	10,06	15,70	16,18	—	—

ХРОНИКА

Ս Տ Ե Փ Ա Ն Պ Ո Ղ Ո Ս Ի Ղ Ա Մ Բ Ա Բ Յ Ա Ն

(Մահվան 20-ամյակի առթիվ)

1968 թ. մարտի 7-ին լրացավ հայ անվանի գիտնական և մանկավարժ, Հայկական ՍՍՀ գիտությունների ակադեմիայի թղթակից անդամ, գիտությունների վաստակավոր գործիչ, պրոֆեսոր Ս. Պ. Ղամբարյանի մահվան 20 տարին:

Ս. Պ. Ղամբարյանը որպես քիմիկոս մեծ համբավ է ձեռք բերել գիտություն մեջ: Եղել է Սովետական Հայաստանում քիմիական գիտության հիմնադիրներից մեկը՝ սլատրաստելով քիմիկոսների մի ամբողջ սերունդ, որի շնորհիվ զարգացան քիմիան և քիմիական արդյունաբերությունը Հայաստանում: Ղամբարյանը իրավամբ ՀՍՍՀ մեջ օրգանական քիմիայի նախահայրն է, նրա կազմակերպիչն ու հիմնադիրը:



Ստեփան Պողոսի Ղամբարյանը ծնվել է 1879 թ. հունիսի 23-ին Թբիլիսիից ոչ հեռու գտնվող Կոչոր ավանում, ծառայողի ընտանիքում: 1884 թ. ընտանիքը փոխադրվում է նախ՝ Կիև, երկու տարուց հետո՝ Վարշավա և այնուհետև՝ Ռիգա, որտեղ Ղամբարյանը ստանում է նախնական կրթությունը: 1898 թ. ավարտել է Ռիգայի արակսն գիմնազիան: Բարձրագույն կրթություն ստացել է Գերմանիայում, 1899—1906 թվականներին սովորելով Լայպցիգի, Հայդելբերգի, Մյունխենի համալսարաններում: Մասնագիտանալով օրգանական քիմիայի մեջ և նպատակ ունենալով ավելի ևս խորացնել իր ստացած գիտելիքներն այդ բնագավառում, նա սիրով ընդունում է Ստրասբուրգի համալսարանում (պրոֆեսոր Թիլեյի մոտ) աշխատելու առաջարկը: Այստեղ աշխատում է որպես ասիստենտ, իսկ այնուհետև Բեռլինի բարձրագույն գյուղատնտեսական դպրոցում պրոֆեսոր Մեյզերհայմի մոտ՝ ավագ ասիստենտ:

Երիտասարդ քիմիկոսը Մյունխենում գերմանացի հուշակավոր քիմիկոս Հայերիխ Վիլանդին, Վիլշտեյտերին աշակերտելուց, Ստրասբուրգում, Բեռլինում շատերի հետ աշխատելուց և մանրագույն մասնիկների միացությունների գաղտնիքներին ծանոթանալուց հետո, 1911 թ. վերադառնում է Անդրկովկաս, աշխատանքի անցնում Բաքվում որպես ուսանական տեխնիկական ընկերության քիմիական լաբորատորիայի վարիչ: Այնուհետև, 1914—20 թթ. տեղափոխվելով Թբիլիսի, դասախոսում է կանանց բարձրագույն դասընթացներում (դոցենտի պաշտոնով), միաժամանակ համատեղությամբ աշխատում է հողագործության դեպարտամենտի քիմիկոսական թիոզիական լաբորատորիայում որպես ավագ մասնագետ:

Ս. Ղամբարյանը 1920 թ. դեկտեմբերին հրավիրվում է Երևանի համալսարան՝ որպես քիմիայի դասախոս:

Համալսարանը՝ մեր հանրապետության առաջին բարձրագույն ուսումնական հաստատությունը, որի դերը բացառիկ է գիտության ու կուլտուրայի զարգացման և բարձրորակ մասնագետների պատրաստման գործում, հիմնադրվել է 1920 թ. դեկտեմբերին: Համալսարանի հիմնադրման և նրա գործունեության սկզբնական շրջանում ամենալուրջ դժվարությունը բարձրորակ մասնագետների և տեսական պատրաստություն ունեցող դասախոսական կազմի ապահովումն էր: Հայտնի է, որ նախատվեցողական շրջանում Ռուսաստանի կամ արտասահմանի բարձրագույն ուսումնական հաստատություններում կրթություն ստացած մարդիկ չէին վերադառնում Հայաստան գործունեության լայն ասպարեզ շունենալու պատճառով: Այդ իր հերթին դժվարացնում էր Երևանի համալսարանի որակյալ դասախոսական կազմի կազմավորումը:

Ս. Ղամբարյանը պատկանում է հայ մտավորականության այն ներկայացուցիչների թվին, որոնք համալսարան աշխատանքի հրավիրվեցին նրա բացման առաջին իսկ օրից: Իր ուժերն ու կարողությունները գիտությանը նվիրաբերելու պատրաստ գիտնականի համար լրիվ շափով գործունեության նոր ուղիներ ու հեռանկարներ են բացվում Սովետական Հայաստանում: Վրտնաջան աշխատանքով ձեռք բերած հարուստ գիտելիքների պաշարով նա մտնում է գիտահետազոտական աշխատանքի լայն ասպարեզ, պայքարի ելնում իր վերածնվող հայրենիքի բարգավաճման ու երջանիկ ապագայի համար: Նա ընտրել էր գիտության այնպիսի բնագավառ, որը բնական գիտությունների մեջ առավել մեծ դեր ուներ կատարելու բնությունը ճանաչելու և այն մարդուն ծառայեցնելու դործում:

Ղամբարյանի անվան հետ է կապված նաև Հայաստանում քիմիական գիտական առաջին կադրերի պատրաստման գործը:

1925 թ. Հայաստանի խորհուրդների 4-րդ համադրամարում Հայաստանի պրոֆեսորների անունից ունեցած իր ելույթում պրոֆ. Ստեփան Ղամբարյանը սուսաց. «Այս տարի համալսարանը կունենա առաջին ավարտող ուսանողները, որոնք կլինեն գյուղատնտեսներ՝ մտավորապես 15 հոգի և մանկավարժ մասնագետներ: Այդ մասնագետները, որոնք պատրաստվում են այստեղ՝ համալսարանում, կապված կլինեն երկրի հետ: Այդ ուսանողների մեջ կան մասնագետներ, որոնց նկատմամբ մենք կարող ենք միանգամայն վստահ լինել...»: Գիտական մեթոդները ուսանողը կարող է յուրացնել այն ժամանակ, երբ նա ինքը ստեղծագործող է կյանքի մեջ...»: Ս. Ղամբարյանը իր ելույթում հայտնում է այն միտքը, որ համալսարանը ստեղծվեց համառ ջանքերով և նյութական մեծ զոհողություններով. նրա դասախոսական կազմը և ուսանողական ողջ կոլեկտիվը գիտակցում են գիտական մտքի և կառուցող աշխատանքի անքակտելի կապը:

Նորաստեղծ համալսարանում Ղամբարյանը իր մի քանի աշխատակիցների հետ ըստ էության հանդիսացավ քիմիական գիտահետազոտական գործի կազմակերպիչն ու գիտական մտքի և տրադիցիաների հիմնադիրը: Նա կազմակերպեց և ղեկավարեց օրգանական քիմիայի ամբիոնը, օրգանական քիմիայի լաբորատորիան և գործունե մասնակցություն ունեցավ համալսարանի մյուս քիմիական լաբորատորիաների կազմակերպմանը: Համալսարանի առաջին լաբորատորիաներից մեկը՝ անալիտիկ քիմիայի լաբորատորիան էր, որը հիմնադրվել է 1922 թ. նոյեմբերին Ս. Ղամբարյանի նախաձեռնությամբ և ջանքերով: Սկզբնական շրջանում նա համալսարանում կարգում էր ոչ միայն օրգանական

այլև անօրգանական քիմիայի դասընթաց, գյուղատնտեսական, բժշկական ու տեխնիկական ֆակուլտետներում և ղեկավարում ուսանողական գործնական աշխատանքները լսաբորատորիաներում: Ղամբարյանը սիրում էր մասսայակա-նացնել քիմիական գիտությունը և նրա նվաճումները: Այդ նպատակով նա կարգում էր հրատարակական աշխատանքի դասախոսություններ: Ղամբարյանը մեծ հոգա-տարություն էր ցուցաբերում ընդունակ ուսանողների նկատմամբ՝ ներգրավե-լով նրանց գիտական աշխատանքի մեջ և օգնելով ընտրած մասնագիտության մեջ խորանալու: Համալսարանում 1923—24 ուսումնական տարում հիմնա-դրված ուսանողական առաջին գիտական խմբակներից քիմիականը ղեկավար-ում է Ս. Պ. Ղամբարյանը. այս խմբակը մեծ շափով նպաստում է ուսանողների մեջ քիմիայի նկատմամբ սեր արթնացնելուն և գիտական աշխատանքի ունա-կությունները մշակելուն:

Գյուղատնտեսական ֆակուլտետում և առհասարակ համալսարանում լավ էր դրված քիմիայի դասավանդումը, իսկ դրանում մեծ նրախտիք ունեին առաջին հերթին քիմիական առարկաների դասախոսներ՝ պրոֆեսորներ Ստե-փան Ղամբարյանը, Լևոն Ռոտինյանը և Հակոբ Հովհաննիսյանը, որոնք ջանք չէին խնայում թե՛ քիմիայի դասավանդումը բարձր հիմքերի վրա դնելու, և թե՛ հետազոտական աշխատանքներ կազմակերպելու ուղղությամբ: Նրանց կատա-րած քրտնաջան աշխատանքի շնորհիվ այդ ֆակուլտետի շատ շրջանավարտ-ներ սիրեցին քիմիան, խորացան նրա մեջ և հետագայում դարձան այդ գիտու-թյան ճանաչված մասնագետները: Իսկ դա կարևոր հանգամանք էր, մանավանդ, եթե նկատի ունենանք, որ համալսարանում մինչև 1929 թիվը քիմիական առանձին ֆակուլտետ կամ բաժին գոյություն չուներ: Քիմիական ամբիոնները գտնվում էին գյուղատնտեսական ֆակուլտետի կազմում, այդ ֆակուլտետի շրջ-ջանավարտներից են հայտնի քիմիկոսներ՝ ՀՍՍՀ ԳԱ անդամ Արաքսիա Բաբա-յանը, Թղթակից անդամ Հովհաննես Չալթիկյանը, դոկտոր պրոֆեսորներ Մա-միկոն Դարբինյանը, Լևոն Լուզարյանը, քիմիական գիտությունների թեկնա-ծուներ Ա. Հակոբյանը, Ս. Սապոնչանյանը և շատ ուրիշներ: Այսպիսով Ս. Ղամ-բարյանը անգնահատելի ծառայություն է մատուցել մեր ժողովրդին ոչ միայն քիմիական գիտության զարգացման բնագավառում, այլև իր ուսերի վրա սարել նաև հանրապետությունում քիմիկոսների նոր կարգեր ստեղծելու դժվա-րին, բայց պատվավոր գործը: Ղամբարյանը աճեցրել է քիմիկոս հետազոտող-ների և ինժեներների մի ամբողջ սերունդ, որը հետագայում իր ուսերի վրա տարավ և այսօր էլ շարունակում է տանել այդ գործը՝ ավելի ու ավելի ընդար-ձակելով այն:

Անվանի գիտնական լինելով, Ստեփան Ղամբարյանը նաև հիանալի ման-կավարժ էր: Նրա դասախոսությունները բացառիկ հետաքրքիր ու գրավիչ էին:

1924 թ. դեկտեմբերից սկսած Ս. Պ. Ղամբարյանը եղել է ՀԽՍՀ պետական համալսարանի գիտական տեղեկագիր» պարբերական ժողովածուի խմբագրա-կան կոլեգիայի կազմում:

Մեծ է Ղամբարյանի ծառայությունը Երևանի պետական համալսարանի և պոլիտեխնիկական ինստիտուտի քիմիական պարբերականների հրատարակու-թյան, գրադարանների կազմակերպման, քիմիական գիտության գրադարան ստեղծելու գործում: Նա իր անձնական գրադարանը սիրով նվիրեց քիմիական ֆակուլտետին: Եթե այսօր Երևանում ունենք քիմիական հարուստ գրականու-

թյուն, ապա դրա համար ամենից առաջ պարտական ենք Ստեփան Ղամբարյանին, նրա հայրենանվեր աշխատանքին:

Ստեփան Ղամբարյանի 40 ամյա գիտական գործունեության հիմնական օրյակտն են հղել օրգանական թթուների պերօքսիդները և նրանց տարբեր փոխարկումները:

Օրսիդացման ռեակցիաները շատ մեծ դեր են խաղում թե՛ անկենդան, և թե՛ մանուկանդ կենդանի ընթացման մեջ տեղի ունեցող պրոցեսներում և այդ պատճառով քիմիական գիտության ձևավորվելու շրջանից սկսած հիշյալ ռեակցիաները միշտ հղել են քիմիկոս գիտնականների ուշադրության կենտրոնում: Ղամբարյանի գիտական գործունեության մեծ մասը վերաբերում էր օքսիդացման պրոցեսներում պերօքսիդներ ազդման մեխանիզմի ուսումնասիրությանը: Առաջին աշխատանքները նվիրված էին դիֆենիլամինի օքսիդացմանը զանազան օքսիդիչներով մասնավորապես բենզոիլ պերօքսիդով. այս աշխատանքները կատարվել են Մյունխենում 1905—1907 թվականներին Բավարիայի գիտությունների ակադեմիայի լաբորատորիայում: Այդ շրջանի հետադասությունների արդյունքները հրատարակված են:

Այդ աշխատանքներում Ս. Ղամբարյանը ցույց է տվել դիֆենիլամինի հեշտությամբ օքսիդանալու ընդունակությունը և առաջին անգամ դիֆենիլամինից ստացել է տետրաֆենիլհիդրազին՝ և նկարագրել նրա հատկությունները: Տետրաֆենիլհիդրազինի ստացման նրա մեթոդը ընդունվել և զետեղվել է գերմանացի գիտնական Պ. Հոբբենի «Օրգանական քիմիայի մեթոդները» ձեռնարկի մեջ: Դիֆենիլամինի օքսիդացումը կալիումի պերմանգանատով և տետրաֆենիլհիդրազինի ստացումը, որ մշակել է Ս. Պ. Ղամբարյանը, դարձել են պրիպարատիվ եղանակ և մտել դասագրքերի մեջ: Այդ ուսումնասիրությունները, Ս. Ղամբարյանը շարունակում է և 1907—1909 թթ. Ստրասբուրգի համալսարանի անօրգանական քիմիայի ամբիոնում: Այդտեղ նա պարզել է տետրաֆենիլհիդրազինի ձեղքման ընթացքը քլորաջրածնի ազդեցությամբ և մշակել է դիրենզոլի և դիացետիլ պերօքսիդների ստացման եղանակը, ուսումնասիրել այդ երկու պերօքսիդների ռեակցիան դիֆենիլամինի հետ, որը արտահայտվում է բարդ փոխարկումներով:

Բեռլինում 1909—1910 թթ. աշխատելով որպես ավագ ասիստենտ օրգանական քիմիայի գծով, ըստ լաբորատորիայի տրադիցիայի, որտեղ էր. Բուխները աշխատում էր իր հայտնի խմորասնկային նյութի վրա, Ղամբարյանը նույնպես ընդգրկվում է բիոքիմիայի բնագավառը: Ի. Մեյզենհեյմերի և Լ. Սեմպերի հետ միասին նրա կատարած հետազոտություններում ցույց է տրվում, որ խմորասնկային նյութը, մշակելով թրթնջկաթթվով և գոյացած նստվածքը հեռացնելով ֆիլտրատից, անջատվում է ինվերտին պրեպարատը: Ցույց է տրվում, որ խմորասնկերի մարզեցման ճանապարհով, նրանց պահպանելով եղեգնաշաքարի մեծ քանակության մեջ, ինվերտինի պարունակությունը նրանցում բավականաչափ բարձրանում է:

Բաքվում քիմիական լաբորատորիայի վարիչ եղած Ժամանակ (1911—14 թթ.) նրա աշխատանքը կրել է անալիտիկ բնույթ:

Թբիլիսիում հողագործության ղեկավարամենտի քիմիա-բակտերիալոգիական լաբորատորիայում (կենտրոնական գյուղատնտեսական լաբորատորիա) 1914—1918 թվականներին Ս. Ղամբարյանը ղեկավարել է զեմստվոյական միութայն կից դաբաղման հանձնաժողովի անալիտիկ աշխատանքները: Կով-

դաբաղման հանձնաժողովի անալիտիկական աշխատանքները կովկասի սոցալ.սյին (դաբաղման) բույսերի անալիզների արդյունքները հրատարակվել են երկու ժողովածուներում:

Գալով Սովետական Հայաստան, Ս. Պ. Ղամբարյանը իր աշակերտների հետ միասին Երևանի բարձրագույն ուսումնական հաստատությունների լաբորատորիաներում ավելի լայն ծավալով շարունակում է առաջնորդում սկսած իր ուսումնասիրությունները գերազանցապես օրգանական պերօքսիդների փոխազդեցության մեխանիզմների ուղղությամբ:

Համալսարանի գիտական տեղեկագրի առաջին համարում (1925 թ.) Ս. Պ. Ղամբարյանը տպագրում է իր «Բենզիլպերօքսիդ և սեկունդներ ամինները» կյասիկ աշխատությունը, որը հրատարակվել է նաև գերմաներին լեզվով: Այդ աշխատանքում ցույց է տրված, որ հետազոտված սեկունդներ ամինները բենզոլիպերօքսիդի հետ տարբեր արագությամբ են ռեակցիայի մեջ մտնում: Եզրակացվում է, որ բենզոլիպերօքսիդի ճեղքումը տեղի է ունենում պերօքսիդային թթվածինների մեջ:

Այսպիսով գերմանացի գիտնական Ա. Բայրի տեսակետին հակառակ, որ պերօքսիդները ռեակցիայի մեջ մտնելով, զանազան վերականգնիչների հետ տրոհվում են ոչ սիմետրիկորեն՝ C—O կապի տեղից, Ղամբարյանը հանգեց այն եզրակացության, որ պերօքսիդի մոլեկուլը ռեակցիայի առաջին փուլում սիմետրիկորեն տրոհվում է պերօքսիդային ամինաթույլ O—O կապի տեղից, որոշ դեպքում առաջացնելով ազատ ռադիկալներ-վալենտականորեն չհանգեցած լեկտրոններ: Հետագայում բազմաթիվ այլ գիտնականները հաստատել են այդ եզրակացությունը, հենվելով Ս. Ղամբարյանի աշխատությունների վրա:

Ս. Ղամբարյանը այս ուղղությամբ իր աշխատանքները շարունակում է Հ. Զալթիկյանի հետ: Ս. Ղամբարյանը և Հ. Զալթիկյանը տպագրում են «Օրենզոլի-N-N-դիբենզիլհիդրօքսիլամինի քայքայումը» վերնագիրը կրող աշխատանքը, որը տպագրված է նաև գերմաներին լեզվով:

Ս. Ղամբարյանը և Ղազարյանի հետ ուսումնասիրել է ալիֆատիկ շարքի ամինների ռեակցիան ինչպես բենզոլի- նուլնպես և ացետիլպերօքսիդի հետ: Ա. Բաբայանի հետ ուսումնասիրել է ռեակցիաների բավականաչափ բարդ ընթացքը առաջնային, մասամբ նաև երկրորդային ամինների հետ:

Աշխատանքների այս շարքը սրանով չի վերջանում, այլ շարունակվում է Ս. Սապոնջյանի հետ:

Իր կատարած այս աշխատանքների մասին զեկուցել է Մենդելեևյան համագումարում (Խարկով), Օրգանական պերօքսիդների ուղղությամբ Ս. Ղամբարյանի հետադոտությունները հանդիսացան օրգանական քիմիայի այդ բնագավառի հիմնաքարը:

Զուտ գիտական կարգի հարցերից բացի նա տարվել է նաև գործնական նշանակություն ունեցող աշխատանքներով՝ սկզբում Անասնաբուժական և անասնաբուժական ինստիտուտում, իսկ այնուհետև նաև պոլիտեխնիկական ինստիտուտում: Պատրաստվել և անասնաբուժական պրակտիկայում փորձարկվել են ացետիլենի քլորային ածանցյալները՝ պերքորեթիլենը (Մասինո, Դավթյան), հեքսաքլորեթան (Շուլցև, Դավթյան և Սումյազին):

Նա իր ուշադրությունը թեքում է դեպի կիրառական քիմիան: Նրա խորաթափանց միտքը կանխագուշակում է, որ քիմիան կենսական ուժ պիտի տա մեր ամուր լեռներին, շալժի դրանց և ծառայեցնի մարդուն: Սակայն դրա հա-

մար անհրաժեշտ էր պայմաններ ստեղծել, կադրեր պատրաստել: 20-ական թվականներին ստեղծվում է Կենտրոնական միացյալ լաբորատորիան, որի առաջնահերթ խնդիրն էր՝ լուծել հանրապետության քիմիական արդյունաբերության զարգացման հետ կապված պրոբլեմները: Լաբորատորիայի հինգ բաժիններից մեկի՝ քնդհանուր գիտահետազոտական բաժնի վարիչ է նշանակվում պրոֆ. Ս. Ղամբարյանը: Նա ոչ միայն հաջողությամբ գլխավորում է իր բաժնի աշխատանքները, այլև հետևում և ուղղութուն է տալիս մյուս բաժիններին:

Ուսումնասիրելով Դավալուկի կրաքարի բաղադրությունը հայ քիմիկոսները գտան, որ դրանից կարելի է ստանալ բարձր որակի կարբիդ, որը կարող է համարվինել ացետիլենի և ապա այլ քիմիական նյութերի ստացման համար: 1927 թ. ապրիլի 3-ին, այժմյան ռետինատեխնիկական գործարանի տեղում կառուցված ոչ մեծ շենքում գործադրվում է կարբիդի՝ միութայն մեջ առաջին վառարանը: Մրագրվում է կալցիումի կարբիդի բազայի վրա ստեղծել պարարտանյութերի արտադրություն, քանի որ գյուղատնտեսության հետագա զարգացումը ինչպես մեզ մոտ, այնպես էլ մյուսից մեզ չէր կարող ապահովվել ստանց քիմիական պարարտացման:

Առաջին հնգամյակի տարիներին, երկրի ինդուստրացման խնդիրների իրականացման կապակցությամբ, սուր կիրպով ծառուսում է սեփական կառուչուկ ունենալու հարցը: Այդ առթիվ պրոֆ. Ս. Ղամբարյանը գրում է. «Հավանական է, որ մեր պայմաններում կառուչուկի պրոբլեմը կլուծվի գլխավորապես սրհեստական կառուչուկ պատրաստելու միջոցով» (ՍՍՀՄ Թերթի 1933 թ. ապրիլի 4): Տեսականորեն հիմնավորելով ացետիլենից կառուչուկ ստանալու դադափորը, նա հանձնարարում է լաբորատորիային՝ ձեռնամուխ լինել այդ գործին:

Ացետիլենից կառուչուկ ստանալու պրոբլեմի լուծումով նոր մեծ հնգանկարներ են բացվում հատկապես հայկական բարձրորակ կարբիդի կիրառման առարկեզում: Ս. Ղամբարյանը գտնում է, որ «կարբիդի համար գտնվել է նոր ու հավանորեն բոլոր ուրիշ կիրառումներից ամենակարևորը»: Նա հիմնավորում է կարբիդի և այդ բազայի վրա կառուչուկի և ածսնցյալ մյուս նյութերի արտադրության ընդլայնման մեծ հնարավորությունները Հայաստանում: Սկսվում է սինթետիկ կառուչուկի գործարանի շինարարությունը: Սակայն ճանապարհին կային շատ դժվարություններ, հարկավոր էր մշակել կառուչուկի արտադրության տեխնոլոգիական պայմանները և, որ ումենակարևորն է, պատրաստել կադրեր քիմիական գիտության և արտադրության համար, ստեղծել ավելի մեծ մասշտաբի գիտահետազոտական հիմնարկներ: Նա մեծ օգնություն ցույց տվեց գործարանի կառուցման և արտադրության կազմակերպման գործին:

Հայաստանի կառավարության հանձնարարությամբ Երևանի պոլիտեխնիկական ինստիտուտի օրգանական քիմիայի լաբորատորիայում պրոֆ. Ս. Ղամբարյանի ղեկավարությամբ կատարվում է քլորապրենային կառուչուկի ստացման առանձին պրոցեսների մշակումը: Այդ աշխատանքները մի տեղ կենտրոնացնելու նպատակով պրոֆ. Ս. Ղամբարյանն առաջարկում է ստեղծել կիրառական քիմիայի գիտահետազոտական ինստիտուտ: Գիտահետազոտական լաբորատորիաները, — գրում է նա, — կազմում են քիմիական գործարանների ուղեղը: Հատկապես մեծ է դրանց դերը արդյունաբերության այնպիսի ճյուղերում, որոնք սինթետիկ կառուչուկի նման նոր են ստեղծվում և մտնում բուռն զարգացման շրջան»:

Կառուցուելի արտադրութիւնը իրենով պայմանավորեց հանրապետութիւնում ավտոդողերի, բազմատեսակ սինթետիկ պոլիմերների, պլաստմասսաների, լաքերի ու ներկերի, ռետինատեխնիկական իրերի արհեստական կաշիների, թաղանթանյութերի, պլաստիկատների, լինոլեումի, և վերջապես արհեստական թելերի, թունաքիմիկատների և շատ այլ նյութերի արտադրութեան ստեղծումը: Ս. Ղամբարյանի անվան հետ սերտորեն կապված են Ալ. Մյասնիկյանի անվան Կիրովականի քիմիական կոմբինատի հիմնադրումը ու արտադրութեան կազմակերպումը:

1935 թ. Հայաստանում կազմակերպվում է ՍՍՀՄ գիտութիւնների ակադեմիայի հայկական ֆիլիալը (Արմֆան), որի կազմում Ս. Ղամբարյանի ակտիվ ջանքերով ստեղծվում է քիմիայի գիտահետազոտական ինստիտուտը: Ղամբարյանը մինչև 1937 թ. գլխավորում է նաև այդ ինստիտուտի օրգանական քիմիայի բաժինը, որը կատարում է կիրառական քիմիայի գիտահետազոտական ինստիտուտի դեր:

1944 թ. Ս. Ղամբարյանը գլխավորել է Քիմիական ինստիտուտի ացետիլենի քիմիայի լաբորատորիան:

ՀՍՍՀ ԳԱ թղթակից անդամ, գիտութեան վաստակավոր գործիչ, պրոֆեսոր Ստեփան Պողոսի Ղամբարյանի հիշատակին նվիրված երեկոյում, որ կազմակերպվել էր 1962 թ. մարտի 27-ին Դ. Ի. Մենդելեևի անվան համամիութենական քիմիական ընկերութեան հայկական բաժանմունքի նախաձեռնութեամբ, հրախտաշատ պրոֆեսորի սաները իրենց ելույթներում Ղամբարյանին բնութագրեցին որպէս մեծ գիտնականի և մանկավարժի, որը մինչև կյանքի վերջին օրը իր անսպառ եռանդն ու գիտական կարողութիւնը սիրահոգար ի սպաս պրեց մեր հանրապետութեան մեջ քիմիական արդյունաբերութեան զարգացման քիմիական որակյալ կադրերի պատրաստման և քիմիական գիտութեան զարգացման մեծ և շնորհակալ գործին: Ժողովը որոշեց հարց հարուցել Հայկական ՍՍՀ ԳԱ օրգանական քիմիայի ինստիտուտը Ս. Պ. Ղամբարյանի անունով կոչելու մասին:

Ս. Ա. ԲԱՏԻԿԱՆ

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Агрохимия	Агрохим.
Азербайджанский химический журнал	Азер. хим. ж.
Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобрет.
Высокомолекулярные соединения	Высокомол. соедин.
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОРХ
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО
Журнал Русского химического общества	ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академии наук СССР, серия химических наук	Изв. АН СССР, ХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химических наук	Изв. АН АрмССР, ХН
Известия высшей школы	Изв. ВШ
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехимия
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Синтетический каучук	Синт. кауч.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Узбекский химический журнал	Узб. хим. ж.
Украинский химический журнал	Укр. хим. ж.
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, например, Московского	Уч. зап. МГУ
Химическая наука и промышленность	Хим. наука и пром.
Химическая промышленность	Хим. пром.
Химия гетероциклических соединений	ХГС
Химия природных соединений	ХПС
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соедин.

- Acta Chemica Scandinavica
 Acta Chimica Sinica
 American Chemical Journal
 Analytical Chemistry
 Angewandte Chemie
 Annales de chimie (Paris)
 Annali di chimica (Rome)
 Australian Journal of Chemistry
 Bellstein's Handbuch der organischen Chemie
 Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
 Biochemical Journal
 Biochemische Zeitschrift
 Bulletin des sociétés chimiques Belges
 Bulletin de la société chimique de France
 Bulletin of the Chemical Society of Japan
 Canadian Journal of Chemistry
 Chemical Abstracts
 Chemical Reviews
 Chemische Listy
 Chemische Zvesti
 Chemischer Zeitung
 Chemisch Weekblad
 Chemische Berichte
 Chemisches Zentralblatt
 Collection of the Czechoslovak Chemical Communications
 Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Académie des Sciences
 Gazzetta chimica italiana
 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie
 Helvetica Chimica Acta
 Indian Journal of Chemistry
 Industrial and Engineering Chemistry
 Journal of the American Chemical Society
 Journal of Biological Chemistry
 Journal of Chemical Education
 Journal of Chemical Physics
 Journal de chimie physique
 Journal of the Chemical Society (London)
 Journal of the Electrochemical Society
 Journal of the Heterocyclic Chemistry
 Journal of the Indian Chemical Society
 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
 Journal of Medicinal Chemistry
 Journal of Molecular Biology
 Journal of Organic Chemistry
 Journal of Organometallic Chemistry
 Journal of Physical Chemistry
 Journal of Polymer Science
 Journal für praktische Chemie
 Justus Liebig's Annalen der Chemie
 Kogyo Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Industrial Chemistry Section)
 Landolt-Börnstein Tabellen
 Makromolekulare Chemie
- Acta Chem. Scand.
 Acta Chim. Sin.
 Am. Chem. J.
 Anal. Chem.
 Angew. Chem.
 Ann. chim.
 Ann. chim. (Rome)
 Austral. J. Chem.
 Beilst.
 Ber.
 Biochem. J.
 Biochem. Z.
 Bull. soc. chim. Belg.
 Bull. soc. chim. France
 Bull. Chem. Soc. Japan
 Can. J. Chem.
 C. A.
 Chem. Rev.
 Chem. Listy
 Chem. Zvesti
 Chem. Ztg.
 Chem. Weekbl.
 Chem. Ber.
 C.
 Coll.
 C. r.
 Gazz. chim. Ital.
 Gm. Handb.
 Helv. Chim. Acta
 Indian J. Chem.
 Ind. Eng. Chem.
 J. Am. Chem. Soc.
 J. Biol. Chem.
 J. Chem. Educ.
 J. Chem. Phys.
 J. chim. phys.
 J. Chem. Soc.
 J. Electrochem. Soc.
 J. Heterocycl. Chem.
 J. Indian Chem. Soc.
 J. Inorg. Nucl. Chem.
 J. Med. Chem.
 J. Mol. Biol.
 J. Org. Chem.
 J. Organomet. Chem.
 J. Phys. Chem.
 J. Pol. Sci.
 J. pr. Chem.
 Lieb. Ann.
 Kogyo Kagaku Zasshi
 L.-B. T.
 Makromol. Chem.

Monatshefte für Chemie	Monatsh.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nippon Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan, Puro Chemistry Section)	Nippon Kagaku Zasshi
Proceedings of Chemical Society	Proc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Revista de Chimie (Bucharest)	Rev. Chim.
Roczniki Chemii	Roczn. chem.
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Let.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Faraday Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“	Z. anal. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturf.
Zeitschrift für physikalische Chemie (Frankfurt)	Z. phys. Chem. (Frankfurt)
Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig)	Z. phys. Chem. (Leipzig)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.
Jakugaku Zasshi (Journal of the Pharmaceutical Society of Japan)	Jakugaku Zasshi

Ըճգիւմուր և ֆիզիկական փմիա

Ա. Հ. Ալյուջյան, Ն. Չ. Նդիգարյան, Մ. Հ. Մանուկյան — Հիդրման խառը ազտորը-
ցիւն կատալիզատորների ուսումնասիրութիւն: XV. Rh—Ag կատալիզատոր-
ները սիլիկադիլի վրա 3

Անօրգանական և անալիտիկ փմիա

Հ. Գ. Բարայան, Է. Ա. Սայամյան — $K_2SiO_3-K_2CO_3-KOH-H_2O$ սխառմի լուծե-
լիութեան զիպարմը 0 և 20°C-ում 10
Դ. Ս. Գայրալյան — Հազվագյուտ տարրերի ներաշերտ բրոմատոգրաֆիա: IV. Ռե-
նիուլի(VII), մոլիբդենի(VI), վանադիումի (V) ու վոլֆրամի(VI) բաժանում
և նույնականացում բուտիլ- և ամիլսպիրտների թթվեցրած լուծույթներում 13
Ռ. Ա. Կրոպիվցիկայա — Մի քանի բուժիչ իող-իոն պարունակող պրեպարատների
բրոմակուլոնոմետրիկ տիրումը 18

Օրգանական փմիա

Ա. Ք. Բարայան, Մ. Գ. Իճեկիյան, Մ. Ժ. Հովակիմյան, Ռ. Բ. Մինասյան — Հեռա-
զոտութիւնների ամինների և ամոնիումային միացութիւնները բնագազա-
ռում: XLV. β -կետոֆենիլային խումբ պարունակող շորթրդային ամոնիւ-
մային ազերի ճեղքում 23
Բ. Վ. Ալեքսիև, Բ. Կ. Նշանյան — Տեղակալված ինդոնների տիրում: V. 2-Ֆե-
նիլային ռազիկալում էլեկտրարացասական տեղակալիչների ազդեցութիւնը 31
Ս. Գ. Արբալյան, Լ. Ա. Ներսեսյան — Առաջնային և երկրորդային ենամինների
ռեակցիաները: I. Մալինա- և ցիտրակոնաթթուների անհիդրիդների հետ
 β -ամինակրոտոնաթթուների էսթերների ռեակցիայի ուսումնասիրութիւն 40
Հ. Լ. Պապայան, Լ. Ս. Գալստյան — Ինդոլի ածանցյալներ: XXIV. Հիմնային մի-
ջավայրում 4- և 6-նիտրոգրամինների վերականգնման պրոզուկաները 43
Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պապայան, Գ. Ե. Գաբրիելյան — Ինդոլի ածանցյալներ: XXV.
5-Մեթօքսիինդոլ-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի և նրա հիդրազիդի կիրառում
վերականգնման, քլորացիման և հիդրազոնների ստացման ռեակցիաներում 51
Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օհանջանյան — Պրիմիդիլինի ածանցյալներ: V. 2-(պ-
Ալկօքսիբենզիլ)-4,6-գիամինա- և -4,6-բիս (դիմեթիլամինա)պրիմիդիլինների
սինթեզ 57

Քիմիական սեխնուլոգիա

Կ. Ա. Կուրդիյան, Վ. Ք. Շիրիյան — Քլորապրենի մեջ պարունակվող մի քանի
խառնուկների նույնականացում և քանակական որոշում 61
Մ. Գ. Բոյախյան, Հ. Ե. Հակոբյան, Հ. Լ. Ավոյան — Պոլիվինիլսպիրտային մանրա-
թելի քիմիական մշակում: III. Ացետալացման ազդեցութիւնը պոլիվինիլ-
սպիրտի մանրաթելերի կառուցվածքի վրա 66
Ի. Ս. Բոշնյակով, Ռ. Կ. Ժամազորձյան, Ա. Ս. Մարգարյան, Դ. Վ. Մելիքյան — Պո-
լիմերի մասնիկների մեծացում լատեքսում 71

Կարև հաղորդումներ

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Չ. Տ. Կարապետյան — Վինիլացետիլենային
քլորիդների հետ Գրեյնյարի ռեակտիվի ռեակցիայի մասին 77

Նախագրեր խմբագրությանը

Ս. Գ. Մացոյան, Է. Գ. Իսրրիկյան, Մ. Ա. Էլիազյան, Է. Վ. Հովակիմյան — Ացե- տիլենային ալկոհոլների կոնդենսում հիդրազինի հետ	80
Մ. Հ. Մելիքյան, Ն. Ա. Տեր-Ղազարյան — 2,6-Դի-(ալկիլկարբոքսի)պոլիօրգանոսիլ- օբսանների սինթեզ	82

Խ ր ո ճ ի կ ա

Ս. Ա. Բառիկյան — Ս. Գ. Ղամբարյան	84
Քիմիական հանդեսների և տեղեկատուների անվանումների համառոտագրութուն- ները	91

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

А. А. Алчуджан, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. XV. Rh—Ag катализаторы на силикагеле	3
--	---

Неорганическая и аналитическая химия

Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян — Диаграмма растворимости системы K_2SiO_3 — K_2CO_3 — KOH — H_2O при 0 и 20°C	10
Д. С. Гайбакян — Тонкослойная хроматография редких элементов. IV. Разде- ление и идентификация рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и воль- фрама(VI) в подкисленных растворах бутилового и амилового спиртов . .	13
Р. А. Кропивницкая — Бромомулонометрическое титрование некоторых лечебных препаратов, содержащих йодид-ион	18

Органическая химия

А. Т. Бабалн, М. Г. Инджикян, М. Ж. Овакимян, Р. Б. Минасян --- Исследо- вания в области аминов и аммониевых соединений. XIV. Щелочное рас- щепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β-кетовинильную группировку	23
Б. В. Алексиев, П. Г. Нишанян — О нитровании замещенных индонов. V. Влия- ние электроотрицательных заместителей в 2-фенильном остатке	31
С. Г. Агбальян, Л. А. Нерсисян — Реакции первичных и вторичных енаминов. I. Изучение реакции β-аминокротоновых эфиров с малениновым и цитра- коновым ангидридами	40
Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян — Производные индола. XXIV. Продукты восста- новления 4- и 6-нитрограминов в щелочной среде	45
А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян, Г. Е. Габриелян — Производные индола. XXV. Применение этилового эфира 5-метоксииндол-2-карбоновой кислоты и ее гидразида в реакциях восстановления, хлорацилирования и получения гндразонов	51
А.А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджаниян — Производные пиримидина. V. Синтез 2(п-алкоксибензил)-4,6-диамино- и -4,6-бис(диметиламино)пиримидинов . .	57

Химическая технология

К. А. Кургиян, В. Т. Ширинян — Идентификация и количественное опреде- ление некоторых примесей в хлоропрене	61
--	----

<i>М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, Р. Л. Авоян</i> — Химическая обработка поливинилспиртового волокна. III. Влияние процесса ацеталирования на структуру поливинилспиртовых волокон	66
<i>И. С. Бошняков, Р. К. Жамагорцян, А. С. Маргарян, Д. В. Меликян</i> — Увеличение размеров частиц полимера в латексе	71

Краткие сообщения

<i>С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, З. Т. Карапетян</i> — О реакции реактива Гриньяра с винилацетиленовыми хлоридами	77
--	----

Письма в редакцию

<i>С. Г. Мацолян, Э. Г. Дарбинян, М. А. Элизян, Э. В. Овакимян</i> — Конденсация ацетиленовых спиртов с гидразином	80
<i>М. О. Меликян, Д. А. Тергазарова</i> — Синтез α, ω -ди(алкилкарбоксо)полиорганосилоксанов	82

Хроника

<i>С. А. Батикян</i> — С. П. Гамбарян	84
Сокращения названий химических журналов и справочников	91

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>A. A. Alchudzhan, N. Z. Yedigaryan, M. A. Mantikyan</i> — Studies of Mixed Adsorption Catalysts for Hydrogenation. XV. Rh—Ag Catalysts on Silica Gel	3
---	---

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>G. G. Babayan, E. A. Sayamyan</i> — Solubility Diagram of K_2SiO_3 — K_2CO_3 — KOH — H_2O System at 0° and 20°C	10
<i>D. S. Galbakyan</i> — Thin Layer Chromatography of Rare Elements. IV. Separation and Identification of Rhenium(VII) Molybdenum(VI) Vanadium(V), and Tungsten(VI) in Acidic Solutions of Butyl and Amyl Alcohols	13
<i>R. A. Kropivnitskaya</i> — Bromocoulometric Titration of a few Iodide Ion Containing Medical Preparations	18

Organic Chemistry

<i>A. T. Babayan, M. G. Indzhikyan, M. J. Ovaktmyan, R. B. Minasyan</i> — Studies in the Field of Amides and Ammonium Compounds. XIV. Alkaline Splitting of Quaternary Ammonium Salts Containing β -Ketovinyl Grouping	23
<i>B. V. Aleksiev, P. G. Nishanyan</i> — On the Nitration of Substituted Indones. V. The Effect of Electronegative Substituents in 2-Phenyllic Radical	31
<i>S. G. Agbalyan, L. A. Nersesyan</i> — Reactions of Primary and Secondary Enamines. I. Study of the Reaction of β -Aminocrotonic Esters with Maleic and Citraconic Anhydrides	40
<i>G. L. Papayan, L. S. Galstyan</i> — Indole Derivatives. XXIV. Products of Reduction of 4- and 6-Nitrogramines in Alkaline Medium	45
<i>A. L. Mndzhoyan, G. L. Papayan, G. E. Gabrielyan</i> — Indole Derivatives. XXV. Application of Ethyl Ester and Hydrazide of 5-Methoxyindole-2-carboxylic Acid in Reduction and Chloracylation Reactions and in Preparation of Hydrazones	51

<i>A. A. Aroyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan</i> — Pyrimidine Derivatives. V. Synthesis of 2-(<i>p</i> -Alkoxybensyl)-4,6-diamino- and-4,6-bis-(dimethylamino)pyrimidines	57
---	----

Chemical Technology

<i>K. A. Kurginyan, V. T. Shirinyan</i> — Identification and Quantitative Determination of a few Admixtures in Chloroprene	61
<i>M. G. Boyakhchyan, A. E. Akopyan, R. A. Aroyan</i> — Chemical Processing of Polyvinylalcohol Fibres. III. The Effect of Acetalation on the Structure of Polyvinylalcohol Fibres	66
<i>I. S. Boshnyakov, R. K. Zhamagortsyanyan, A. S. Margaryan, D. V. Melkyan</i> — Increase of Size of Polymer Particles in Latex	71

Short Communications

<i>S. A. Vartanyan, Sh. O. Badanyan, Z. T. Karapetyan</i> — On the Reaction of Grignard Reagent with Vinylacetylenic Chlorides	77
--	----

Letters to the Editor

<i>S. G. Matsoyan, E. G. Darbinyan, M. A. Ellazyan, E. V. Ovakimyan</i> — Condensation of Acetylenic Alcohols with Hydrazine	80
<i>M. O. Melkyan, D. A. Tergazarowa</i> — Synthesis of α,ω -di(Alkylcarboxy)-polyorganosiloxanes	82

C h r o n i c l e

<i>S. A. Batkyan</i> — S. P. Gambaryan	84
Abbreviations of Titles of Chemical Journals and Handbooks	91