

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆՈՒՄԻ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ո

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչուջյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Ջալիլյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գեորգիան (պատ. խմբագր.), Ց. Վ. Գրմոյան

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. Гатевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Данцелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11+547.212

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
 РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С ЭТАНОМ

В. В. АЗАТЯН, С. Б. ФИЛИППОВ, А. Б. НАЛБАНДЯН и Л. Б. РОМАНОВИЧ

Институт химической физики АН СССР

Поступило 26 IV 1968

При помощи метода ЭПР изучена кинетика реакции $H + C_2H_6 = H_2 + C_2H_5$ (1) в интервале температур 17—236°C. Атомарный водород получался при помощи высокочастотного разряда в смеси водорода и гелия, содержащей 0,78 ÷ 1,2% H_2 . Концентрация этана значительно превышала концентрацию атомов H. Константа скорости определялась по уменьшению концентрации атомарного водорода в реакции с этаном. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя константы, определенные из линейной зависимости $\lg K_1$ от $1/T$, оказались равными 9,1 ккал/моль и $1,3 \cdot 10^{-10}$ см³ молек⁻¹ сек⁻¹, соответственно.

Рассматриваются литературные данные по кинетике реакции (1).

Рис. 1, библи. ссылок 18.

Имеющиеся в литературе данные по константе скорости реакции



разноречивы.

Изучив реакцию между атомарным водородом и этаном в струе при 80—163°C, Берли и Ле Рой [1] получили величину k_1 , равную $5,6 \cdot 10^{-10} \exp(-6800/RT)$ (здесь и в дальнейшем константы скорости приводятся в единицах см³ молек⁻¹ сек⁻¹). В этой работе, однако, не учитывались искажения, вводимые калориметрическим зондом, используемым для определения концентраций атомов водорода [2].

Воеводский и Тихомирова [3] из данных по смещению верхнего предела воспламенения смесей H_2 и O_2 в присутствии этана в интервале 520—620° получили $k_1 = 9,6 \cdot 10^{-10} \exp(-14100/RT)$.

Как было указано ранее [4, 5], энергии активации элементарных реакций, определенные путем изучения верхнего предела воспламенения смесей H_2 и O_2 , могут быть завышенными.

В работе Налбандяна и Горбань [6] величина k_1 определялась по смещению нижнего предела воспламенения стехиометрической смеси H_2 и O_2 в присутствии 0,6% этана и оказалась равной $7 \cdot 10^{-10} \exp(-13100/RT)$. В этих опытах обрыв цепей протекал в кинетической области, и погрешность опытов не позволяет с нужной точностью определять энергию активации и предэкспоненциальный множитель раздельно [7].

Фенимор и Джонс [8] из данных по изучению уменьшения концентрации этана в пламени смесей H_2 , O_2 и Ag получили $k_1 = 2,1 \cdot 10^{-10} \exp(-9700/RT)$, считая, что в смесях, не бедных водородом, этан реагирует только с атомарным водородом.

Болдуин и Мелвин [9], используя данные Болдуина и Симонса [10] по влиянию этана на верхний предел воспламенения смесей H_2 и O_2 , получили $k_1 = 4,9 \cdot 10^{-13}$ при 540° . Для получения выражения k_1 в широком интервале температур эти авторы комбинировали это значение k_1 со значениями, полученными в работе [8], и с величиной константы скорости реакции $D + C_2H_6 = HD + C_2H_5$, полученной Дарвентом и Робертсом [11]. Однако позже [13] Болдуин с сотрудниками приводят несколько меньшее значение k_1 , равное $1,74 \cdot 10^{-13}$ при 500° . Кроме того, оказалось [14], что величина константы скорости, приводимая Дарвентом и Робертсом в [11], неточна.

Из данных, полученных методом ЭПР по уменьшению концентрации атомарного водорода от малых добавок этана в пламени смеси H_2 и O_2 при $500-600^\circ$, Воеводский и Панфилов [12] получили k_1 , равную $1,6 \cdot 10^{-10} \exp(-12100/RT)$. В расчетное выражение входит нижний предел воспламенения, который измерялся в кинетической области обрыва цепей и поэтому, подобно [6], данные неточны.

В работах [7] и [4, 15] k_1 определялась из зависимости нижних пределов воспламенения смесей H_2 с O_2 и CO с O_2 соответственно от малых добавок этана в интервале $570-670^\circ$. Величины k_1 оказались равными $1,1 \cdot 10^{-10} \exp(-9700/RT)$ и $1,2 \cdot 10^{-10} \exp(-9500/RT)$, соответственно. В этих работах обеспечивались условия обрыва цепей в диффузионной области, что позволяет проводить измерения с большой точностью [4]. Однако не учитывалась реакция гидроксильных радикалов с этаном. В работе [7] не учитывалась также реакция атомарного кислорода с этаном.

В настоящей работе с целью определения константы скорости реакции (1) в более широком интервале температур использовался метод ЭПР [16]. Атомарный водород получался при помощи высокочастотного разряда в кварцевой трубке в струе H_2 в смеси с гелием. Из разряда газ поступал в зону реакции, где через боковое сопло подавался этан. Конец кварцевой реакционной трубки проходил через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР-2М ИХФ. Нагревателем служила электропечь с бифилярной обмоткой. Количества подаваемых в струю газов регулировались вентилями и контролировались реометрами. Давление измерялось с помощью мембранного манометра. Более детально методика описана ранее [16].

Можно показать, что если водород рекомбинирует по первому порядку, то при большом избытке этана над атомами H расход последних можно описать следующим выражением:

$$\ln (H)_0 / (H) = bk_1 (C_2H_6) t, \quad (2)$$

где $(H)_0$ и (H) — концентрация атомарного водорода в месте ее измерения (в резонаторе) в случаях, когда через боковое сопло подавался инертный газ или в равном количестве этан соответственно, (C_2H_6) — концентрация этана, t — время реакции в зоне постоянной температуры, равное отношению длины зоны к скорости струи. Множитель b равен 4 [1, 17].

Следует отметить, что аналогичные выражения были получены в работах [18], посвященных изучению реакций атомарного кислорода.

Этан получался электролизом ацетата натрия и очищался от примесей этилена, CO_2 и O_2 пропусканием последовательно через ловушки с бромной водой, раствором едкого кали и щелочным раствором пирогаллола. Гелий (99,99%) и водород (99,5%) брались из баллонов.

Опыты проводились в интервале температур 290—499°K. При использованных в наших опытах линейных скоростях струи с дальнейшим повышением температуры увеличивалась роль осевой диффузии. Давление в зоне реакции варьировалось от 2,1 до 4,0 мм рт. ст. Для определения отношения $(H)_0/(H)$ использовались интенсивности первого компонента спектра ЭПР атомарного водорода.

Расхождение между значениями k_1 , рассчитанных по выражению (2), по данным разных опытов при данной температуре, не превышает 12%. На рисунке представлены значения k_1 при различных температурах в аррениусовских координатах. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости, определенные из температурной зависимости k_1 , оказались равными 9,1 ккал/моль и $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, соответственно

Значения k_1 , полученные нами ранее [4, 7, 15] при 570—670°, приблизительно на 30% меньше.

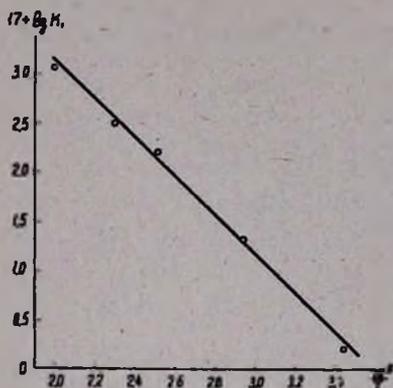


Рис. Зависимость $\lg K_1$ от $1/T$.

ԷՔԱՆԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱՄԵՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԿՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Վ. Վ. ԱԶԱՏԱՆ, Ս. Բ. ՅԻԼԻՊՈՎ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Լ. Բ. ՌՈՄԱՆՈՎՅ

Ա մ փ ո փ ո մ

ԷՊՌ մեթոդի օգնությամբ ուսումնասիրված է 17—236° ջերմաստիճանային տիրույթում $H+C_2H_6=H_2+C_2H_5$ ռեակցիայի կինետիկան: Ատոմային ջրածինն ստացվել է բարձ հաճախականության պարպումների օգնությամբ, 0,78 ± 1,2% ջրածին պարունակող ջրածնի և հելիումի խառնուրդում: Էթանի կոնցենտրացիան զգալիորեն գերազանցում էր ջրածնի ատոմների կոնցենտրացիային: Արագության հաստատունը որոշվել է էթանի հետ ռեակցիայում ըստ ատոմային ջրածնի կոնցենտրացիայի նվազման: Ակտիվացման էներգիայի և արագության հաստատունի նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի մեծությունները՝ որոշված $1/T$ -ի $\lg K_1$ գծային կախվածությունից, հավասար եղան համապատասխանաբար 9,1 կկալ/մոլ և $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$:

Քննարկվում են (1) ռեակցիայի կինետիկային վերաբերող գրականական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. R. Berlie, D. J. Le Roy*, Disc. Faraday Soc., 14, 50 (1953).
2. *В. В. Воеводский, В. Н. Кондратьев*, Progress in Reaction Kinetics, 1, 41 (1961).
3. *Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский*, «Ценные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Москва (1955).
4. *В. В. Азатян*, Арм. хим. ж., 20, 577 (1967).
5. *В. В. Азатян*, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, Москва (1963).
6. *Н. И. Горбань, А. Б. Налбандян*, ДАН СССР, 132, 1335 (1960).
7. *Н. И. Парсамян, Э. А. Аракелян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН СССР, серия хим., 1968, 496.
8. *C. P. Fenimore, G. W. Jones*, „IX Symp. on Combustion“, N. Y., 1963, 597.
9. *R. R. Baldwin, A. Melvin*, J. Chem. Soc., 1964, 1785.
10. *R. R. Baldwin, R. F. Simmons*, Trans. Faraday Soc., 53, 964 (1957).
11. *B. de Darwen, R. Roberts*, Disc. Faraday Soc., 14, 55 (1953).
12. *В. Н. Панфилов, В. В. Воеводский*, Кин. и кат., 6, 577 (1965).
13. *R. R. Baldwin, C. J. Everett, D. E. Horkins, R. W. Walker*, Int. oxid. Symp., 489 (1967).
14. *R. M. Fristrom, A. A. Westenberg*, „Flame structure“ N. Y., 1965.
15. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, ЖВХО, 11, 162 (1966).
16. *В. В. Азатян, С. Б. Филлипов, Л. Б. Романович*, Кин. и кат., 9, 1188 (1968).
17. *Н. А. Kazmi, R. J. Diejendorf, D. J. Le Roy*, Canad. J. Chem., 41, 690 (1963); *H. J. Schiff*, Disc. Faraday Soc., 14, 121 (1953).
18. *M. A. A. Clyne, B. A. Frush*, Proc. Roy Soc., A-275, 599 (1963); *A. A. Westenberg, N. de Hass*, J. Chem. Phys., 46, 490 (1967).

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

V. ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ И ЭТАНОЛА НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В МЕТАНОЛЕ

Е. В. ТУМАНОВА, Е. Н. АТАНАСЯН, Г. А. МАРМАРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1968

Определены скорости растворения поливинилацетата в смесях метанола с этанолом, а также исследовано влияние малых добавок солей NaJ, KJ, KSCN и NH_4SCN на скорость растворения полимера в метаноле.

Рис. 2, библиографические ссылки 18.

Полученные нами данные о скорости растворения поливинилацетата (ПВА) в некоторых индивидуальных жидкостях [1] свидетельствуют о том, что скорость растворения в значительной степени зависит от способности молекул растворителя проникать в твердую фазу полимера.

Естественно было ожидать, что все те факторы, которые способствуют уменьшению или увеличению радиуса частиц растворителя (диссоциация комплексов или ассоциация молекул растворителя), должны способствовать при прочих равных условиях увеличению или уменьшению скорости растворения полимера, соответственно. Измерения скорости растворения ПВА в бинарных растворителях [2—3] подтверждают данное предположение. Так, например, известно, что в смеси ацетон—хлороформ имеются сложные комплексы, составленные из компонентов [4]. Соответственно, скорость растворения ПВА в этой системе не является аддитивной с изменением состава смеси и кривая скорости растворения характеризуется отрицательным отклонением от идеальности (с минимумом) [2].

Обратным примером могут служить бинарные системы из метанола со сложными эфирами. Последние при добавлении к спирту уменьшают степень его ассоциации [5], что ведет к увеличению скорости растворения полимера. В этом случае кривые скорости растворения имеют положительное отклонение от аддитивности [2—3].

Надо полагать, что при добавлении к первому компоненту сразу больших количеств (5—10 мол. %) второго компонента имеют место одновременно два эффекта—разрушение старых и образование новых ассоциатов или сольватов. Эти два эффекта перекрывают друг друга, и мы наблюдаем суммарный эффект. Совершенно другую картину следует ожидать при добавлении очень малых количеств (0,1—0,2 мол. %) второго компонента. Поскольку концентрация второго компонента недостаточна, то может наблюдаться либо разрушение, либо образование новых ассоциатов. В том случае, когда малые добавки второго компонента увеличивают скорость растворения полимера, и если эффект увеличения скорости значителен, то он может иметь также практический интерес.

Настоящая статья посвящена изучению влияния малых добавок некоторых солей и этанола на скорость растворения ПВА в метаноле.

Метанол и этанол очищали согласно прописи [6]. Соли KJ , $KSCN$ и NH_4SCN подвергали трехкратному переосаждению из водных и метанольных растворов с последующим высушиванием до постоянного веса в вакуум-сушильнике. NaJ очищали из водно-ацетоновых растворов по методике, описанной в работе [7].

Растворению подвергался, как и ранее, поливинилацетат (в виде таблеток). Скорость растворения (W) определяли по изменению показателя преломления раствора во времени (W пропорционально $\frac{dn}{dt}$). Измерения проводились при $20 \pm 0,05^\circ$.

Интересной с точки зрения поставленного вопроса является смесь метанол — этанол. Оба спирта близки по свойствам и можно было ожидать, что выбранная система будет вести себя как идеальная. Действительно, из имеющихся в литературе данных Амера и сотрудников [8] о зависимости температуры кипения от состава бинарной смеси следует, что последняя незначительно отличается от линейной. Тем не менее, проведенные теми же авторами измерения коэффициентов активности показали, что смесь метанол — этанол не является простейшей: коэффициент активности метанола при низких его концентрациях меньше 1, а с уменьшением концентрации этанола в смеси его коэффициент активности становится больше 1. Однако в работе не были исследованы области концентраций, где один из компонентов присутствовал в смеси в незначительном количестве.

Нами были измерены скорости растворения ПВА в смесях, в которых в одном случае этанол присутствовал в больших количествах (0—80 мол. %), и изменение его концентрации от смеси к смеси было значительным (более 5 мол. %), а в другом — этанол служил малой добавкой к метанолу. Изменение концентрации его от смеси к смеси было порядка 0,1—0,2 мол. %. Полученные данные представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1а, в первом случае увеличение концентрации этанола влечет за собой уменьшение скорости растворения ПВА. Но очень малые добавки этанола оказывают значительное влияние на скорость растворения полимера. Кривая свойство — состав, положительно отклоняясь от идеальности, при концентрации 99,8 мол. % метанола и 0,2 мол. % этанола в смеси проходит через максимум (рис. 1б). Значение скорости растворения в экстремальной точке более чем на 20% превосходит скорость растворения ПВА в чистом метаноле.

Это явление нельзя объяснить изменением структуры ПВА под действием этанола, так как оба спирта являются индифферентными растворителями полимера. По-видимому, увеличение скорости растворения в метаноле с малыми добавками этанола можно приписать изменению структуры метилового спирта. Самойлов [9] и Крестов [10],

исходя из термохимического изучения указанной системы, предполагают, что структура метанола разрушается при добавлении к нему небольших количеств этанола. Итак, малые добавки этанола вызывают увеличение скорости растворения ПВА, в то время как большие количества его уменьшают скорость растворения.

Далее нами были определены скорости растворения ПВА в метаноле с малыми добавками солей NaJ, KJ, KSCN и NH_4SCN . Результаты опытов представлены на рисунке 2.

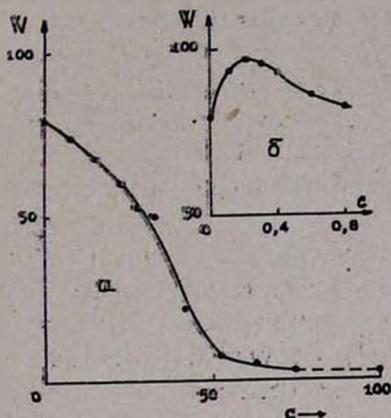


Рис. 1. Зависимость скорости растворения ПВА ($M=105000$) в системе метанол—этанол от концентрации этанола (C , мол. %). Пунктирной линией обозначена не исследованная область.

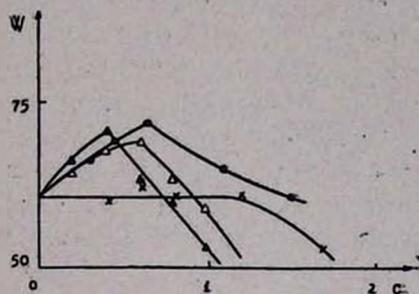


Рис. 2. Зависимость скорости растворения ПВА ($M=211700$) в метаноле от концентрации добавляемой соли (C , мол. %): NaJ — (X), KJ — (●), KSCN — (▲), NH_4SCN — (Δ).

Как видно из рисунка, кривые скорости растворения в зависимости от состава в случае солей KJ, KSCN и NH_4SCN проходят через максимум. Прибавление NaJ к метанолу сначала не влияет на скорость растворения ПВА, затем последняя уменьшается.

Наблюдаемое нами увеличение скорости растворения полимера в вышеозначенных системах (кроме метанол—NaJ) превышает возможные ошибки эксперимента. Максимальные значения скорости растворения превосходят скорости растворения в чистом метаноле в случае KJ и KSCN на $\approx 15\%$, в случае NH_4SCN на $\approx 13\%$ (максимальные погрешности в наших опытах составляют 5—8%). Концентрации добавляемых солей, вызывающих наибольшую скорость растворения в метаноле, равны для KSCN — 0,4, для KJ — 0,637 и для NH_4SCN — 0,4—0,6 мол. %.

Сравнение действия солей на скорость растворения ПВА в метаноле показывает, что и катион (KJ—NaJ, KSCN— NH_4SCN) и анион (KJ—KSCN) оказывают влияние на процесс растворения полимера.

Объяснить однозначно полученные данные за недостаточностью большого экспериментального материала в настоящее время трудно. Однако можно предполагать, что одним из факторов, вызывающих

наблюдаемое изменение скорости растворения ПВА в метаноле с добавками солей является нарушение структуры спирта под действием вводимых ионов—разрушаются ассоциаты спирта в сторону мономерных молекул. (Не исключено, что параллельно идут еще какие-либо процессы, также влияющие на скорость растворения полимера).

Чтобы исключить предположение о воздействии солей на полимер, были определены характеристические вязкости двух проб ПВА в метаноле. Одна проба подвергалась растворению в метаноле с добавками в последний КJ и затем осаждалась дистиллированной водой. После этого полимер отмывался от соли путем многократного растворения в чистом метаноле с последующим осаждением водой и высушивался до постоянного веса в вакуум—сушильнике. Со второй пробой был проведен холостой опыт (т. е. без КJ). Полученные значения характеристических вязкостей в пределах погрешности определения не отличаются друг от друга.

Поскольку в системах метанол—соль растворителем ПВА является только спирт, то интересно было сравнить полученные нами данные по скорости растворения полимера в метаноле с малыми добавками КJ и NaJ с данными Мищенко и сотрудников [11], рассчитавших значения неидеальных долей относительных парциальных моляльных (о. п. м.) энтропий спирта в тех же растворителях. Неидеальные доли о. п. м. энтропии $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ получаются вычитанием из полного значения $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)$ идеального изменения энтропии $-R \ln N_1$ при смешении. Согласно данным авторов, $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ при прибавлении КJ к метанолу сначала увеличивается при концентрации $\approx 0,87$ мол. % КJ в смеси, достигает максимального значения и затем падает. Прибавление малых добавок NaJ к спирту первоначально ведет к незначительному уменьшению, $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$. При достижении концентрации $\approx 6,22$ мол. % NaJ в смеси падение становится более резким. Таким образом, ход кривых скорость растворения—состав и $(\bar{S}_1 - \bar{S}_1^0)_{\text{неид.}}$ —состав подобен.

По мнению Мищенко и сотрудников [11], Крестова [12], добавки некоторых солей к метанолу меняют (разрушают или упорядочивают) его структуру: 1. Введение одноатомного иона в жидкость нарушает взаимную упорядоченность молекул, характерную для чистого растворителя—эффект разупорядочения. 2. С другой стороны, действие поля иона, нарушая (разупорядочивая) структуру жидкости, определенным образом ориентирует молекулы ее в этом поле—эффект упорядочения.

Следовательно, можно ожидать, что ионы K^+ , NH_4^+ , J^- , SCN^- , имеющие большие размеры, при внедрении в метанол нарушают, разрушают его структуру (возможно до отдельных молекул), что сопровождается увеличением скорости растворения ПВА. Однако дальнейшее увеличение концентрации ионов приводит к тому, что

действие сольватационного процесса становится более значительным, в результате чего скорость растворения ПВА уменьшается.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ԷԹԱՆՈԼԻ ՓՈՔՐ ՀԱՎԵԼՈՒԹՅՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱՆՈԼՈՒՄ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԼՈՒԾՎԵԼՈՒ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ե. Վ. ՏՈՒՄԱՆՈՎԱ, Ե. Ն. ԱԹԱՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԱՐՄԱՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՎՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Որոշված են պոլիվինիլացետատի (ՊՎԱ) լուծվելու արագությունը մեթանոլ-էթանոլ խառնուրդներում՝ կախված խառնուրդի բաղադրությունից և ստանանասիրված են նաև մի քանի աղերի (NaJ, KJ, KSCN, NH₄SCN) փոքր քանակներով հավելույթների ազդեցությունը մեթանոլում հիշյալ պոլիմերի լուծվելու արագության վրա:

Ստացված տվյալները վկայում են այն մասին, որ մեթանոլին էթանոլի համեմատաբար մեծ քանակների ավելացումը փոքրացնում է ՊՎԱ-ի լուծվելու արագությունը, մինչդեռ էթանոլի շնչին քանակներ (0,1—0,8 մոլ%) ավելացնելը պոլիմերի լուծվելու արագությունը, համեմատած մաքուր մեթանոլում լուծվելու հետ, մեծացնում է մոտ 23%-ով:

Մեթանոլ-աղ սխտեմների դեպքում 0,2—0,65 մոլ% կոնցենտրացիաների տիրույթում պոլիմերի լուծվելու արագություն—բաղադրություն կորեբը նույնպես անցնում են առավելագույնով (բացառությամբ NaJ-ից):

Ենթադրվում է, որ ՊՎԱ-ի մեթանոլում լուծվելու արագության մեծացումը էթանոլի, KJ-ի, KSCN-ի և NH₄SCN-ի փոքր հավելույթների ներկայությամբ, հավանաբար կախված է վերջիններիս ազդեցությամբ մեթանոլի կառուցվածքի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. В. Туманова, Е. А. Атанасян, О. А. Чалтыкян, Ученые записки. ЕГУ, естествонауки, 1, 125 (1968).
2. Е. Н. Атанасян, Е. В. Туманова, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 20, 801 (1967).
3. Е. В. Туманова, Е. Н. Атанасян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 111 (1969).
4. А. Е. Маковецкий, ЖРХО, 40, 1715 (1908); С. М. Huggins, G. C. Pimental, J. N. Shooley, J. Chem. Phys., 23, 1244 (1955); Ch. R. Mueller, E. R. Kearns, J. Phys. Chem., 62, 1441 (1958); E. R. Kearns, J. Phys. Chem., 65, 314 (1961); A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, H. Friese, Canad. J. Chem., 39, 735 (1961); В. Е. Сабинин, В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Изв. ВУЗ СССР, химия и хим. технолог., 10, 34 (1967).
5. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, Москва, ч. II, 1958, стр. 236.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, Москва, 1958.

7. К. П. Мищенко, В. П. Тунгусов, Теоретическая и экспериментальная химия, 1, 55 (1965).
8. H. H. Ager, R. R. Rahtop, M. van Winkle, Ind. Eng. Chem., 48, 142 (1956).
9. О. Я. Самойлов, Н. Б. Рабинович, К. Т. Дудникова, Ж. структ. хим., 6, 768 (1965).
10. Г. А. Крестов, В. И. Клопов, Ж. структ. хим., 7, 608 (1966).
11. М. Л. Клюева, К. П. Мищенко, Ж. структ. хим., 3, 283 (1962); К. П. Мищенко, В. В. Соколов, Ж. структ. хим. 5, 819 (1964).
12. Г. А. Крестов, Ж. структ. хим., 3, 516 (1962).

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ДИЕНОВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРЕ

Е. С. ЕГИЯН, А. В. ГЕВОРКЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 19 VI 1968

На основании данных по исследованию двойного лучепреломления растворов диеновых макромолекул и их производных (с различной стереоспецифичностью) определены оптическая анизотропия статистического сегмента и мономерной единицы. Показано, что присоединение атомов хлора к двойным связям полидиенов может существенно сказываться на оптической анизотропии и термодинамической жесткости молекулярной цепочки.

Рис. 2, библиографические ссылки 7.

То обстоятельство, что величина (в ряде случаев и знак) оптической анизотропии является чувствительным индикатором структурных изменений в молекулярной цепи, позволяет делать ряд существенных выводов о структуре индивидуальных макромолекул из изменений двойного лучепреломления растворов полимеров в ламинарном потоке [1].

В предлагаемой работе представлены результаты исследования двойного лучепреломления растворов полидиенов и их производных, полученных при различных химических превращениях диенового ряда.

Экспериментальная часть и обсуждение

Измерения двойного лучепреломления растворов проводили с помощью установки, конструкция которой была предложена в [2]. Компенсатором служила слюдяная пластинка $\delta = 0,031$ ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$), снабженная полутеневым устройством. Толщина изучаемого слоя жидкости в использованном нами динамооптиметре составляла $l = 10 \text{ см}$, зазор между статором и ротором — $\Delta R = 0,10 \text{ см}$. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата У-8.

Разность фаз, возникающая в исследуемом слое жидкости, вычислялась из соотношения $\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\chi - \chi_0)$, где δ_0 — разность фаз, создаваемая компенсатором и χ , χ_0 — полутеневые азимуты компенсатора при наличии и отсутствии градиента скорости.

Относительную вязкость растворов определяли в вискозиметре (с висячим уровнем) со временем истечения для бензола $\tau = 112 \text{ сек}$.

Зависимость величины (и знака) оптической анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2$) от свойств применяемого растворителя в настоящее время считается экспериментально установленным фактом (см. напр. [3]); поэтому для точного определения ($\alpha_1 - \alpha_2$) целесообразно пользоваться его значением из измерений в изотропном растворителе. Исходя из этих соображений, для сравнения ($\alpha_1 - \alpha_2$) различных полимеров измерения двойного лучепреломления проводились в одном и том же растворителе*.

Нами исследовались двойное лучепреломление и вязкость растворов полимеров, полученных при хлорировании и гидрохлорировании 1,4-*цис*-полиизопрена (ПИ), 1,4-полихлоропрена (в основном *транс*) (ПХ), а также продуктов присоединения сложно-эфирных групп $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ к *цис*- и *транс*-полидиенам [4] с различной степенью замещенности. Для сравнения использовали также ПИ, ПХ[†] и 1,2,3-политрихлорбутадиеп.

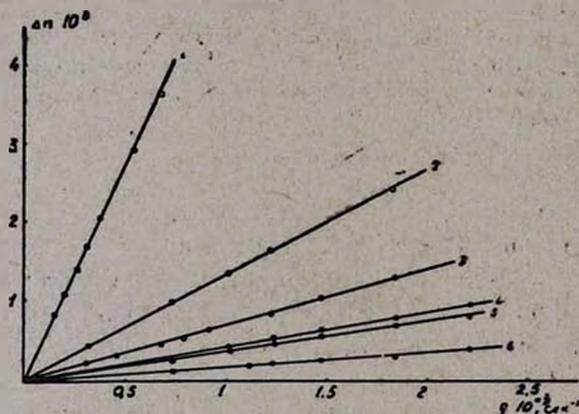


Рис. 1. [Зависимость двойного лучепреломления растворов диеновых макромолекул и их производных в бензоле: 1 — 1,4-*цис*-полиизопрен; 2 — гидрохлорированный полиизопрен; 3 — в основном 1,4-*транс*-полихлоропрен; 4 — хлорированный 1,4-*цис*-полиизопрен; 5 — хлорированный полихлоропрен; 6 — 1,2,3-политрихлорбутадиеп.

На рисунках 1 и 2 изображена зависимость величины двойного лучепреломления (Δn) от градиента скорости потока (g) для растворов исследованных полимеров в бензоле.

Учитывая, что показатели преломления исследуемых полимеров n_k и растворителя n_s мало отличаются, т. е. эффект формы практически незначителен для данных систем, сегментную анизотропию ($\alpha_1 - \alpha_2$) можно определить, используя величины Δn и $\eta_{\text{отн}}$ конечных концентраций [5]:

* Однако, строго говоря, возможность влияния термодинамического сродства полимер-растворитель на ($\alpha_1 - \alpha_2$) не исключается.

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kT}{4n(n_s^2 + 2)^2} \frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\gamma_0(\gamma_{\text{отн.}} - 1)} \quad (1)$$

Значения $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\gamma_0(\gamma_{\text{отн.}} - 1)}$, а также величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ исследованных полимеров и их химическая структура представлены в таблице. Несравненно большее значение оптической анизотропии 1,2,3-трихлор-ПБ может свидетельствовать о большой термодинамической жесткости его цепей, значительно превосходящих обычные карбоцепные полимеры.

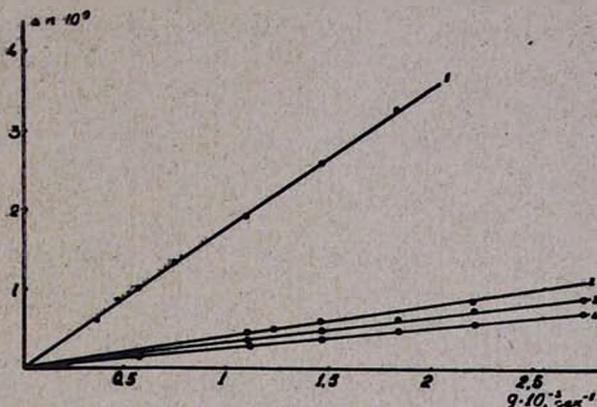


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления растворов полидиенов замещенных CHCOO_2H_2 : 1 — 1,4-*цис*-полибутадиен, 48% замещ.; 2 — 1,4-*транс*-полиизопрен 100% замещ.; 3 — 1,4-*транс*-полиизопрен 60% замещ.; 4 — 1,4-*цис*-полибутадиен 28% замещ.

Известно, что оптическую анизотропию статистического сегмента можно представить через анизотропию мономерного звена и число мономерных единиц S , входящих в него.

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = S(a_{\parallel} - a_{\perp}), \quad (2)$$

По этому соотношению можно оценить экспериментальное значение анизотропии $(a_{\parallel} - a_{\perp})_0$, если учесть, что при превращениях диенового ряда образуются жесткие виниловые макромолекулы, значения S которых в большинстве случаев равняются 8. Согласно данным, полученным в работе [6], из измерений $[\eta]_0$ в θ -растворителях значение S для ПХ равняется 2, а для макромолекул *цис*-ПИ принималось равным 3.

При неполном превращении непосредственное определение $a_{\parallel} - a_{\perp}$ (комбинацией со светорассеянием) позволит оценить глубину хлорирования (или гидрохлорирования).

Естественно предполагать, что присоединение эфирных групп CHCOO_2H_2 к двойным связям полидиенов приводит к значительному увеличению жесткости цепи. Однако следует подчеркнуть, что данные, полученные для указанных полимеров, не имеют определенной

Таблица

Оптическая анизотропия статистического сегмента и мономерной единицы диеновых макромолекул и их производных

| Полимер | $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}$ | $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25} \text{ с.м}^3$ | $(a_1 - a_2) \cdot 10^{25} \text{ с.м}^3$ | Химическая структура |
|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|---|
| 1,4-транс-полихлоропрен (в основном) | 5,02 | 60,7 | 30,3 | $(-\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ |
| Хлорированный полихлоропрен | 7,25 | 87,5 | 10,9 | $(-\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 -)_n$ |
| 1,4-цис-Полиизопрен | 4,7 | 56,2 | 18,8 | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ |
| Хлорированный полиизопрен | 5,56 | 67,2 | 8,4 | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{ }{\text{C}}} - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ |
| Гидрохлорированный полиизопрен | 5,08 | 61,5 | 7,7 | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Cl}}{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$ |
| 1,4-цис-Полибутадиен (28% замещ.) | 5,38 | 65 | — | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\triangle}} \text{CH} - \text{CH}_2 -)_m$ |
| 1,4-цис-Полибутадиен (48%) | 4,56 | 55,2 | — | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\triangle}} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$ |
| транс-Полиизопрен (~100%) | 4,2 | 50,7 | 6,3 | $(-\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\triangle}} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$ |
| 1,2,3-Политрихлорбутадиен | 1,48 | 179,0 | — | $(-\text{CHCl} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CH}_2 -)_n$ |

тенденции, ибо, как было показано [4], в случае неполного превращения двойных связей образуются сополимеры $(-\text{CH}_2 - \text{CR} = \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$ $(-\text{CH} - \text{CR} \triangle \text{CH} - \text{CH}_2 -)_m$ (где $R = \text{H}$ или CH_3) со статистическим $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

распределением циклопропановых групп, что может привести к различным отклонениям $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от аддитивности [7]. Вопрос оптической анизотропии молекул статистических сополимеров является предметом отдельной публикации.

ԼՈՒՄԻՆԻՅԹՈՒՄ ԳԻՆԵԱՅԻՆ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՍԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԵՐԿՐԵԿՈՒՄԸ ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԱՆԻՋՈՏՐՈՊԻԱՆ

Ե. Ս. ԵՂՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Լուծույթում դիննային մակրոմոլեկուլների և նրանց ածանցյալների երկրեկման ուսումնասիրության հիման վրա որոշված է ստատիստիկական սեզմենտի և մոնոմերային օղակի օպտիկական անիզոտրոպիան: Ցույց է տրված, որ տարբեր ստերեոսպեցիֆիկ պոլիդինների կրկնակի կապերին $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ էֆիրային խմբերի միացումը զգալիորեն ազդում է մոլեկուլային շղթաների թերմոդինամիկական ճկունության և օպտիկական անիզոտրոպիայի վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. „Наука“, Москва, 1964.
2. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 23, 690 (1952).
3. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, ДАН СССР, 153, 1062 (1953).
4. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Высокомол. соед., 10, 867 (1968).
5. А. Peterlin, J. Polymer. Sci., 12, 45 (1954); Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомол. соед., 1, 597 (1959).
6. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195 (1966).
7. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомол. соед., 4, 455 (1962).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
 ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ
 ХЛОРИСТОВОДОРОДНЫХ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ
 S-4-АЛКОКСИБЕНЗИЛТИОМОЧЕВИН

Р. Л. АВОЯН

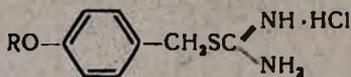
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 VI 1968

Рентгенографически получены параметры элементарной ячейки и пространственные группы пяти хлористоводородных солей S-4-алкоксибензилтиомочевин с общей формулой $RO-C_6H_4-CH_2-SC(NH_2)NH_2 \cdot HCl$.

Библ. ссылок 4.

Проведено предварительное рентгенографическое исследование хлористоводородных солей некоторых S-4-алкоксибензилтиомочевин с общей формулой



$R=CH_3$ (I), C_2H_5 (II), C_3H_7 (III), C_4H_9 (IV), C_5H_{11} (V). Они получаютсся нагреванием соответствующих хлоридов с тиомочевинной в спиртовой среде [1].

Хлористоводородная S-4-метоксибензилтиомочевина (I), т. пл. $147-148^\circ$, хорошо кристаллизуется из этилового спирта в виде прозрачных пластинок чаще неопределенной формы; среди них иногда встречаются игольчатые кристаллики. Внутреннее строение кристаллов разного габитуса одинаково. Параметры моноклинной ячейки: $a = 15,85 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 26,83 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 8,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\beta = 143^\circ 44' \pm 15'$, $V = 2513 \text{ \AA}^3$, $M = 232,7$, вычисленная плотность кристаллов $d = 1,152 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц в элементарной ячейке $N = 8$, пространственная группа $P2_1/c$.

Хлористоводородная S-4-этоксibenзилтиомочевина (II), т. пл. $184-185^\circ$, перекристаллизовали из этилового спирта. Получаются прозрачные игольчатые кристаллики, у которых ось иглы совпадает с кристаллографической осью a моноклинной ячейки. Параметры кристаллической решетки: $a = 7,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 7,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 21,10 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 52' \pm 15'$, $V = 1292 \text{ \AA}^3$, $M = 246,8$, $d_{\text{выч.}} = 1,275 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пр. гр. $P2_1/c$.

Хлористоводородная S-4-пропоксибензилтиомочевина (III), т. пл. 114—115°, при кристаллизации из смеси этилового спирта с водой и из этилового спирта получают плохо образованные прозрачные кристаллики в виде чешуек и иголок. У игольчатых кристалликов ось иглы совпадает с кристаллографической осью *b*. Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 18,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 5,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 7,68 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 109^\circ 28' \pm 15'$, $\beta = 89^\circ 33' \pm 15'$, $\gamma = 94^\circ 40' \pm 15'$, $V = 721 \text{ \AA}^3$, $M = 260,8$, $d_{\text{в.ч.}} = 1,208 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пр. гр. $P1$ или P_T .

Хлористоводородная S-4-бутоксibenзилтиомочевина (IV), т. пл. 150—151°, из этилового спирта кристаллизуется в виде прозрачных пластинок неопределенной формы. Параметры триклинной ячейки: $a = 8,14 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 6,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 15,84 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 55' \pm 15'$, $\beta = 85^\circ 14' \pm 15'$, $\gamma = 116^\circ 5' \pm 15'$, $V = 696 \text{ \AA}^3$, $M = 274,8$, $d_{\text{в.ч.}} = 1,317 \text{ г/см}^3$, $N = 2$, пр. гр. $P1$ или P_T .

Хлористоводородная S-4-амилоксибензилтиомочевина (V), т. пл. 187—188°, из этилового спирта дает прозрачные чешуи неопределенной формы. Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии, $a = 7,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 8,99 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 23,83 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 4' \pm 15'$, $V = 1680 \text{ \AA}^3$, $M = 288,9$, $d_{\text{в.ч.}} = 1,148 \text{ г/см}^3$, $N = 4$, пр. гр. Cc (поскольку из двух пространственных групп $C2/c$ и Cc дифракционного класса $2/mC-c$ в первой кратности четырех отвечает частное положение, чего не позволяет симметрия самой молекулы, то в качестве наиболее вероятной пространственной группы выбирается Cc , если исключить возможности образования димера с повышенной симметрией).

В элементарных ячейках молекулы приведенных соединений занимают общее положение. Все соединения устойчивы в воздухе и не разлагаются под действием рентгеновских лучей.

Интересно, что у соответствующих гомологов по четности и нечетности атомов *C* в алкокси-группе приведенных соединений (скажем у I, III и V или II, IV) не наблюдается явления изоструктурности. Рентгеновские плотности в приведенном гомологическом ряду образуют зигзаг, причем у соединений с нечетным числом атомов *C* в алкокси-группе плотность меньше, чем у соединений с четным числом [1,152 (I), 1,275 (II), 1,208 (III), 1,317 (IV) и 1,148 (V)]. Каждый следующий член ряда отличается от предыдущего одной метиленовой группой, которая занимает объем $16,6 \text{ \AA}^3$ [2], однако объем одной молекулы в ряду (как и следовало ожидать) не растет аддитивно. Более того, молекула IV по объему меньше молекулы III.

В литературе [3] указывается, что бензилпроизводное изотиомочевины дает разные кристаллические модификации, отличающиеся точкой плавления. Повторные точки плавления однажды уже нагретых на 20—25° выше точек плавления соединений I—V оказались существенно (на 4—9°) выше первого определения. Это обстоятельство наводит на мысль, что после плавления и у нас возникают новые кристаллические модификации, которые отличаются от первоначаль-

ных, вероятнее всего, упаковкой молекул в кристалле. При определении точек плавления соединений I—V внешних признаков разложения не наблюдается.

Юстировка кристаллов и получение рентгенограмм качания велись на камере типа РК ОП (рентгеновская камера для определения параметров решеток). Развертки слоевых линий получены на камере типа КФОР (камера фотографирования обратной решетки) на медном излучении (длина волны $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

При определении пространственных групп кристаллов по систематическим погасаниям на развертках слоевых линий пользовались специальной таблицей [4].

Автор выражает благодарность академику АН АрмССР А. Л. Мнджояну и А. А. Арояну за интерес к данной работе и представление препаратов для исследования.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԳԻՏԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԸ

1. ՄԻ ՔԱՆԻ Տ-4-ԱԼԿՕՔՍԻՐԵՆԶԻՏԻՈՒՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՔԼՈՐԱՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՏՎՐԴԱԿԱՆ ԲՋԻՋՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԵՅՐԵՐԸ ԵՎ ՅԱՐԱԾԱԿԱՆ ԽՄԲԵՐԸ:

2. 1. ԱՎՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Իննտգենոգրաֆիկ եղանակով ստացվել են $\text{ROC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCN}_2\text{H}_3 \cdot \text{HCl}$ ընդհանուր բանաձևով հինգ Տ-4-ալկօքսիբենզիլտիոմիզանյութերի քլորաջրածնական աղերի բյուրեղների տարածական խմբերը և տարրական բջիջների պարամետրերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 283 (1959); 15, 247 (1962).
2. А. И. Кутайгородский, Органическая кристаллохимия, АН СССР, Москва, 1955.
3. S. Velbel, H. Lillietund, Bull. soc. chim. Fr. [5], 5, 1153 (1938).
4. Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, МГУ, Москва, 1951.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+546.32+546.431

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ
 $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$

М. С. МОВСЕСЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 27 III 1968

В статье приведены данные о растворимости гидратов окисей калия и бария в системе $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95°C. Изучена изотерма растворимости системы $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95° и установлено, что она делит диаграмму растворимости системы на нижеследующие области: насыщенных растворов, растворов, содержащих кристаллы $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и растворов, содержащих смесь кристаллов $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ в эвтонической точке.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В связи с переработкой карбоната калия на гидроокись изучение системы $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95° представляет большой промышленный интерес.

Система $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ слагается из двухкомпонентных систем: $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$. В одном из наших сообщений была описана двухкомпонентная система $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 95° в системе $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ и доказано существование $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в донной фазе [1]. Система $\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ изучена в широком температурном интервале от 0 до 360° [2, 3]. Авторами показано, что при 78,5° в твердой фазе существует $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, при 90° — $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, а при более высоких температурах — $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Растворимость гидроокиси бария с повышением температуры от 0 до 109° резко возрастает, дальнейшее повышение температуры приводит к понижению растворимости [2].

Данные о растворимости гидроокиси бария в воде в присутствии гидроокиси калия в литературе отсутствуют.

В данной работе приводится изотерма растворимости трехкомпонентной системы $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95° для выяснения влияния отдельных составляющих компонентов раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, контактным термометром и

помещенной в водяную баню при 95° . Использовались гидроксиды калия марки „х. ч.“ и гидроксид бария марки „ч. д. а.“. Для контроля процесса производился периодический отбор проб на анализ. Калий в растворе определялся фотометрическим методом [4], а некоторые опыты проверялись методом осаждения калия в виде хлорплатината [5]. Барий определялся методом весового анализа [6]. При совпадении данных анализа по времени, равновесие считалось установленным. Оказалось, что на это требуется 6 часов, так как дальнейшее перемешивание до 48 часов не привело к изменению концентрации. С целью исключения ошибок при установлении равновесия продолжительность всех опытов довели до 7,5 часов. После окончания опытов производился анализ жидкой и твердой фаз, состав последней определялся по методу „остатков“ Шрейнемаккера, причем контролировался микроскопическими наблюдениями. На основании полученных данных, приведенных в таблице, была построена изотерма растворимости системы $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95° (рис. 1).

Таблица

Растворимость в системе $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95°C

| Жидкая фаза | | Влажный осадок | | | Донная фаза |
|--------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------------------------|---|
| вес. % | | вес. % | | | |
| $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | KOH | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | KOH | H_2O по разности | |
| 61,20 | 0,00 | — | — | — | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 47,21 | 2,51 | 48,52 | 2,29 | 49,19 | . |
| 30,52 | 8,47 | 46,78 | 7,58 | 45,65 | . |
| 22,82 | 13,74 | 41,38 | 10,21 | 48,41 | . |
| 17,94 | 23,88 | 43,15 | 15,37 | 41,48 | . |
| 13,76 | 29,57 | 32,42 | 17,93 | 49,65 | . |
| 13,20 | 32,56 | 42,10 | 19,85 | 38,05 | . |
| 11,50 | 34,70 | 51,30 | 17,13 | 31,57 | . |
| 9,50 | 37,36 | 53,31 | 17,31 | 29,38 | . |
| 7,41 | 55,74 | 49,58 | 20,08 | 29,50 | . |
| 6,84 | 59,52 | — | — | — | $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 0,68 | 62,12 | 0,37 | 65,92 | 33,71 | $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| 0,00 | 64,10 | — | — | — | $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |

Как видно из диаграммы растворимости, тройная система $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ делится на четыре основные области: кривая, отвечающая насыщенным растворам (*MER*), область растворов, содержащих кристаллы $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*MEN*), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*REP*), и растворов, содержащих смесь кристаллов $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*MER*). При 95° в изучаемой системе двойные соли отсутствуют.

Для подтверждения существования состава $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 95° осадки после высушивания при 95° подвергались термографическому анализу на фоторегистрирующем устройстве ФРУ-64 при сопротивле-

нии 4900 ом для простой и 5000 ом для дифференциальной термопары. Исследуемую соль и эталон (Al_2O_3) помещали к корундизовые тигли, вставленные в металлический нагревательный блок. Поскольку при нагревании до 700° неизбежно плавление $Ba(OH)_2$ и термопара (платина—платинородий) разъедается [7], то во избежание ошибки в снимаемых кривых термограмма снята до 500° . На термических кривых имеются два эндотермических эффекта при $78,5$ и 130° (рис. 2), которые соответствуют точке плавления и удаления воды из $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, содержащегося в незначительном количестве в осадке после сушки при 95° , и из $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$.

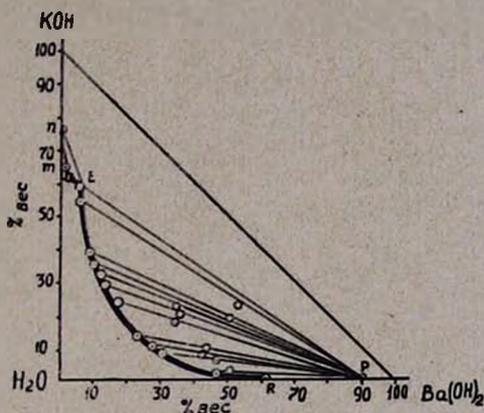


Рис. 1.

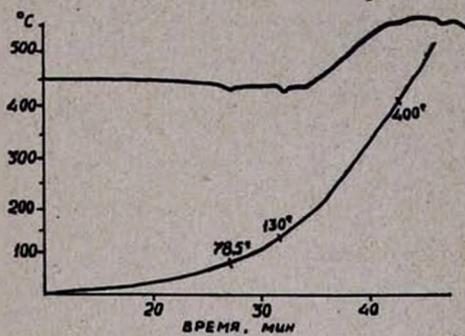


Рис. 2.

Таким образом, изучена изотерма растворимости тройной системы $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$ при 95° и установлено, что в изучаемой системе двойные соли не образуются. Методом „остатков“ Шрейнемакенса определен состав твердых фаз $KOH \cdot H_2O$ и $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$, который подтвержден термографическим исследованием, а состав эвтонических точек—кристаллооптическим исследованием.

$KOH-Ba(OH)_2-H_2O$ ԵՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԻՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒՄ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԽԱԶԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$ սիստեմի լուծելիության դիագրամը 95° -ում: $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$ սիստեմի դիագրամին հասկանալի են հազեցած լուծույթների, $KOH \cdot H_2O$; $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ բյուրեղների պարունակող և $KOH \cdot H_2O$; $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ համատեղ բյուրեղներով հազեցած լուծույթների չորս տիրույթներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., (в печати).
2. И. С. Галингер, М. Л. Гавриш, ДАН СССР, 102, 89 (1955); ЖФХ. 34, 2610 (1960); Тр. Харьков с/х ин-та, 35, 60 (1960).
3. С. Н. Монк, А. V. Mortlfee, J. Appl. Chem., 10, 456 (1960).
4. Н. С. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, Изд. „Химия“, Москва, 1967, стр. 210.
5. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, АН СССР, Москва, 1961, стр. 268.
6. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин, Количественный анализ, ГОНТИ Ленинград, 1955, стр. 145.
7. Руководство по препаративной неорганической химии под редакцией Брауера, ИЛ Москва, 1956, стр. 439.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ОКСИ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. С. БУРНАЗЯН, А. Н. КАРИБЯН и И. М. СИНАНЯН

Горно-металлургический институт

Поступило 7 V 1968

Исследовано применение глицератного метода определения свободной окиси кальция в присутствии боратов кальция; уделялось особое внимание разработке режима прокалики боратов.

Предлагаемая методика может быть использована при изучении составов боратов кальция в присутствии свободной окиси; точность определения $\pm 2\%$.

Табл. 1, библиографических ссылок 2.

При исследовании боратов кальция в водных растворах, в областях больших избытков кальция, осадки боратов содержат свободную гидроокись кальция. Валовый анализ на кальций не позволяет определить точный состав полученного бората кальция, поэтому нами предприняты попытки произвести фазовый анализ полученных боратов со свободной известью, для чего использовали методику определения свободной окиси кальция в цементе [1].

Так как указанная методика рассчитана на определение окиси в прокаленной пробе, анализируемые пробы боратов с избытком гидроксида окиси кальция прокаливали до полного удаления воды.

Удаление воды из гидроокиси кальция имеет место при температуре 580° , однако необходимо было изучить также поведение боратов. При прокалке мы руководствовались ранее проведенными работами [2], согласно которым обезвоживание кристаллогидратов происходит при $80-500^\circ$. Известно, что при более высоких температурах перегруппировка боратов может привести к присоединению или выделению окиси кальция, следовательно, и к искажению показателей анализа.

Экспериментальная часть

Перед определением свободной окиси кальция в боратах кальция проводились термографические исследования анализируемых проб и сопоставление их с термограммами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, боратов и их смесей. Установлено, что температура прокалки находится в области, лежащей между температурой обезвоживания гидроокиси кальция (580°) и боратовой перегруппировкой ($650-800^\circ$). Для боратов $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_3\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ температура прокалки $600-620^\circ$.

Сущность метода определения свободной извести в присутствии боратов кальция заключается в следующем: в колбу с обратным холодильником помещали прокаленную навеску исследуемого вещества (из расчета до 50 мг свободной СаО в навеске), заливали 30 мл спирто-глицеринового растворителя, нагревали на песочной бане и титровали 0,1 н спиртовым раствором бензойной кислоты в присутствии фенолфталеина. Нагревание с последующим титрованием прекращали при полном исчезновении розовой окраски.

Для приготовления спирто-глицеринового растворителя, фенолфталеина и 0,1 н бензойной кислоты применялся абсолютный этиловый спирт. Глицерин для обезвоживания нагревали в открытом стакане при 165° в течение 3 часов. Реактивную бензойную кислоту перед употреблением высушивали в эксикаторе с серной кислотой в течение 24 часов.

Титр бензойной кислоты в растворе по окиси кальция вычислялся по уравнению:

$$T = \frac{g}{v},$$

где Т — титр бензойной кислоты по СаО; g — навеска окиси кальция в г; v — объем раствора бензойной кислоты в мл, израсходованного на титрование. Значение титра бензойной кислоты по СаО принималось среднее из трех определений.

Результаты опытов по определению свободной извести приводятся в прилагаемой таблице. Из таблицы видно, что определение СаО в извести, прокаленной гидроокиси кальция, в диборате кальция и в их смесях дает достаточно хорошие результаты.

Для достоверности брали навески СаО, увлажняли водой и прокаливали при 600° с последующим определением СаО. Аналогичные опыты проводили также в присутствии дибората кальция; результаты также были хорошие.

Вышеприведенные опыты дали основание применить методику для определения свободной извести в синтезированном нами новом борате ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Как видно из таблицы, выделенные кристаллы нового бората не содержат свободной извести, что подтверждается также анализами этого бората в присутствии извести и гидроокиси кальция.

Точность методики зависит от различных факторов: условий прокалки, величины навески, активности реактивов и навески и др.

Для боратов характерна летучесть кристаллогидратов при нагревании, поэтому необходимо перед прокалкой провести сушку пробы при температуре 100—150° в течение 8—10 часов.

Важным фактором является величина навески: оптимальным количеством окиси кальция в навеске является 40—50 мг; при отклонении повышается погрешность анализа, особенно при меньших навесках.

Таблица

Определение свободной извести в присутствии боратов кальция при условии прокалки образцов: темп. 600°, время — 2 часа

| Н а в е с к а . м г | | | | | | Результаты титрования | | | Ошибка, % |
|--|---|--|--|--------------------------------|----------------------|---|--------------------------------|-----------------------|--------------|
| CaB ₂ O ₇ ·6H ₂ O | CaB ₂ O ₇ прокалени. при 600° | Ca ₂ B ₆ O ₂₁ ·32H ₂ O | Ca ₂ B ₆ O ₂₁ прокалени. при 600° | CaO в виде Ca(OH) ₂ | CaO прокал. при 600° | объем бенз. кисл. пошедшей на титров., мл | титр. бенз. к-ты по CaO, мг/мл | колич. своб. CaO, м г | |
| — | — | — | — | — | 51,7 | 16,3 | 3,17 | 51,7 | |
| — | — | — | — | — | 44,6 | 14,2 | 3,14 | 44,6 | |
| — | — | — | — | — | 49,8 | 15,7 | 3,17 | 49,8 | |
| — | — | — | — | 50,5 | — | 15,9 | 3,15 | 50,2 | -0,59 |
| — | — | — | — | 52,0 | — | 16,4 | 3,16 | 51,8 | -0,39 |
| — | — | — | — | 48,5 | — | 15,3 | 3,16 | 48,3 | -0,32 |
| — | 532,1 | — | — | — | — | 0,0 | 2,87 | 0,0 | |
| — | 656,7 | — | — | — | — | 0,0 | 2,87 | 0,0 | |
| — | 443,3 | — | — | — | — | 0,0 | 2,87 | 0,0 | |
| — | 500,2 | — | — | — | 50,1 | 16,0 | 3,07 | 49,1 | -1,98 |
| — | 405,2 | — | — | — | 52,2 | 17,1 | 3,07 | 52,5 | +0,50 |
| — | 501,3 | — | — | — | 48,0 | 14,9 | 3,16 | 47,1 | -1,91 |
| — | 350,3 | — | — | — | 56,2 | 18,1 | 3,16 | 57,2 | +1,78 |
| 695,5 | — | — | — | 27,0 | — | 8,3 | 3,21 | 26,6 | -1,48 |
| 728,0 | — | — | — | 37,5 | — | 11,5 | 3,21 | 36,9 | -1,60 |
| 197,2 | — | — | — | 54,8 | — | 17,0 | 3,16 | 53,7 | -1,97 |
| 260,7 | — | — | — | 47,9 | — | 15,3 | 3,16 | 48,3 | -0,93 |
| 238,0 | — | — | — | 50,3 | — | 15,8 | 3,16 | 49,9 | -0,74 |
| 261,0 | — | — | — | 51,8 | — | 16,2 | 3,16 | 51,2 | -1,18 |
| 271,3 | — | — | — | 57,5 | — | 17,8 | 3,16 | 56,2 | -2,18 |
| — | — | — | 372,6 | — | — | 0,0 | 3,16 | 0,0 | — |
| — | — | — | 510,2 | — | — | 0,0 | 3,16 | 0,0 | — |
| — | — | — | 501,3 | — | — | 0,0 | 3,16 | 0,0 | — |
| — | — | — | 691,0 | — | 45,3 | 14,1 | 3,16 | 44,5 | -1,64 |
| — | — | — | 613,1 | — | 53,7 | 17,3 | 3,16 | 56,7 | +1,80 |
| — | — | — | 347,0 | — | 51,7 | 16,4 | 3,16 | 51,8 | +0,20 |
| — | — | — | 297,0 | — | 52,3 | 16,8 | 3,16 | 53,0 | +1,50 |
| — | — | 237,6 | — | 51,9 | — | 16,7 | 3,16 | 52,8 | +1,68 |
| — | — | 349,5 | — | 49,6 | — | 16,0 | 3,16 | 50,5 | +1,94 |
| — | — | 331,1 | — | 48,0 | — | 14,9 | 3,16 | 47,1 | -1,91 |
| — | — | 488,4 | — | 53,1 | — | 16,6 | 3,16 | 52,4 | -1,12 |
| — | — | 281,6 | — | 30,3 | — | 9,6 | 3,21 | 30,8 | +1,65 |
| — | — | 237,3 | — | 47,5 | — | 14,6 | 3,21 | 46,8 | -1,68 |
| — | — | 311,8 | — | 36,7 | — | 11,6 | 3,21 | 37,2 | +1,36 |

Максимальная ошибка определения свободной окиси кальция в присутствии боратов составляет в среднем ± 2%, что вполне приемлемо для установления состава боратов.

ԱԶԱՏ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱԳՅԱՆ, Հ. Ն. ՂԱՐԻՔՅԱՆ ԵՎ Ի. Մ. ՍԻՆԱՆՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է կալցիումի բորատների ներկայությամբ ազատ կալցիումի օքսիդի որոշման գոյեցրատային մեթոդի կիրառումը, ընդ որում հատուկ ուշադրություն է դարձվել բորատների շիկացման ուստի մի վրա:

Առաջարկվող մեթոդը կարող է կիրառվել կալցիումի բորատների բա-
ղադրությունները ազատ կալցիումի օքսիդի ներկայությամբ որոշելու համար:
Որոշման ճշտությունն է $\pm 2\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *О. К. Ботвинкин, Г. Н. Ключковский, Л. А. Мануйлов*, Лабораторный практикум, Изд. литературы по строительству, Москва, стр. 70—73.
2. *А. В. Николаев*, Физико-химическое изучение природных боратов, Москва—Ленинград, 1947, стр. 117—152; *А. Д. Кешан*, Синтез боратов в водном растворе и их исследование, изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955, стр. 142—155; *П. Ф. Рзазаде, К. Л. Ганф*, Азерб. хим. ж. № 6 (36) 91 (1964); *Г. К. Гюде*, Ученые записки Латвийского госуниверситета, том 57, 1964, стр. 17—21.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

V. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ
НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 III 1968

На пластинке с незакрепленным слоем окиси алюминия методом восходящей тонкослойной хроматографии изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств рения и сопутствующих ему элементов: молибдена, ванадия и вольфрама. В качестве подвижной фазы применены двухкомпонентные смеси алифатических одноатомных спиртов как в присутствии уксусной и соляной кислот, так и в их отсутствии. Предложен метод количественного определения рения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 1.

В предыдущих сообщениях было исследовано применение спиртсодержащих растворов в качестве подвижной фазы в тонкослойной хроматографии рения, молибдена, ванадия и вольфрама [1]. В настоящем сообщении описываются результаты исследования применения смеси некоторых алифатических спиртов как в присутствии, так и в отсутствии кислот для идентификации указанных ионов.

Экспериментальная часть

Методика исследования. На стеклянной пластинке размерами 12 × 20 см наносили равномерный незакрепленный слой окиси алюминия для хроматографии. На стартовую линию наносили растворы, содержащие несколько микрограммов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в отдельности и их смесь. Слой без активации погружали в камеру с растворителем и по перемещению растворителя на расстоянии 10 см от старта пластинку снимали, проявляли и определяли R_f ионов. Проявление производилось опрыскиванием пластинок 10%-ным солянокислым раствором хлористого олова, а затем 50%-ным раствором роданистого калия; ионы рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) давали, соответственно, оранжевое, красное, желтое и желто-зеленое окрашивание.

Результаты и их обсуждение

Для разделения и идентификации исследуемых ионов в качестве подвижной фазы применялись растворители, содержащие два одно-

атомных алифатических спирта. Измерялись R_f указанных ионов в серии растворов, содержащих смеси спиртов в различных объемных отношениях. Данные: величина R_f ионов рения — состав смеси спиртов, которые даны на рисунке 1, показывают, что при применении в качестве подвижной фазы смеси этилового и метилового спиртов до объемного отношения 1:3 величина R_f не превышает 0,28. При отношении 1:9 она несколько больше, чем в чистых спиртах. В пропиловом и бутиловом спиртах добавление метилового спирта увеличивает величину диэлектрической постоянной и, вместе с тем, повышает величину R_f . При всех объемных отношениях спиртов ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

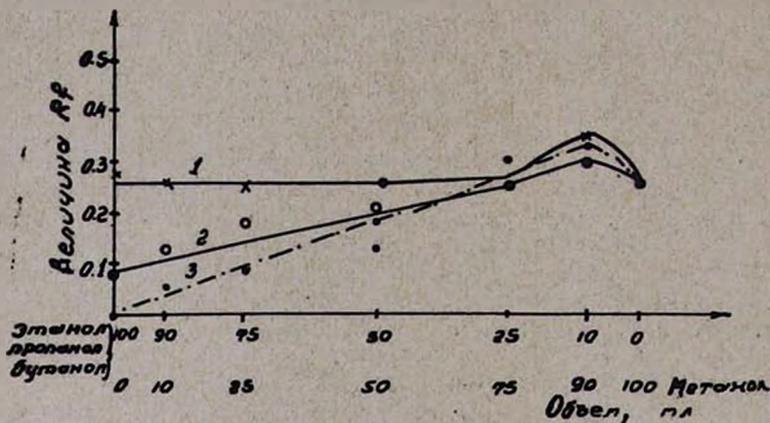


Рис. 1. Зависимость R_f рения (VII) от состава смеси двух спиртов: 1 — этиловый—метиловый; 2 — пропиловый—метиловый; 3 — бутиловый—метиловый.

С целью повышения полярности растворов смеси спиртов вторая серия опытов проводилась по аналогичной методике с той разницей, что к смеси добавлялось определенное количество воды. Данные (см. рис. 2 и 3) показывают, что добавление воды к системе растворителя, состоящего из бутилового и метилового спиртов, увеличивает значение R_f рения. Так, при объемном отношении бутанол—метанол—вода 1:9:1 она достигает 0,53, чем больше количество воды, тем больше величина R_f . В указанных системах растворителей ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

В другой серии опытов к смеси двух спиртов добавлялись определенные количества соляной или уксусной кислоты и измерялись величины R_f исследуемых ионов. Данные, приведенные в таблице, показывают, что в тройной системе растворителей бутанол-метанол-уксусная кислота, при постоянном содержании последней, с увеличением количества метанола увеличивается R_f ионов рения. В случае постоянного соотношения бутанол—метанол, равного 1:1, с увеличением количества уксусной кислоты увеличивается величина R_f указанных ионов в пределах 0,1 единицы. В уксуснокислых растворах этих

спиртов ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

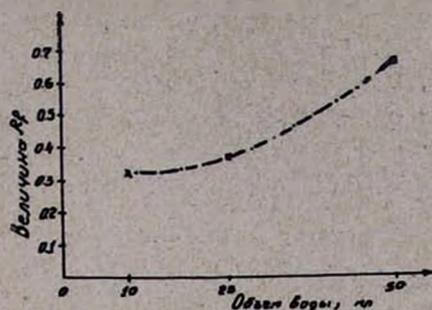
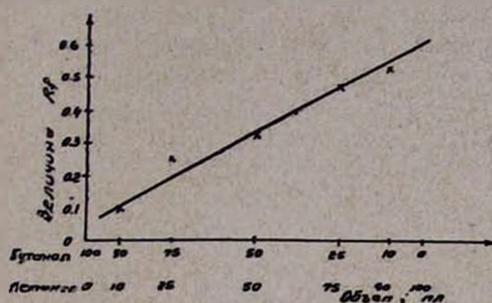


Рис. 2. Зависимость R_f рения (VII) от состава подвижной фазы при постоянном количестве воды (10 мл).

Рис. 3. Зависимость R_f рения (VII) от количества воды при постоянном соотношении (1:1) бутанового и метилового спиртов.

Г.присутствие 20 мл концентрированной соляной кислоты перемещает также ионы молибдена и ванадия, но это количество кислоты оказывается недостаточным для перемещения вольфрама.

Таблица

Зависимость R_f рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от состава системы растворителей спирт — спирт — уксусная или соляная кислоты

| название | С п и р т ы | | К и с л о т ы | | Объем воды, мл | Величина R_f ионов | | | |
|---------------------|-------------|--------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------------|--------|------|------|
| | объем, мл | метило- вый, мл | уксусная, мл | соляная, мл | | Re(VII) | Mo(VI) | V(V) | W(V) |
| Б у т а н о в ы й | 20 | 60 | 20 | — | — | 0,55 | 0 | 0 | 0 |
| | 20 | 100 | 20 | — | — | 0,65 | 0 | 0 | 0 |
| | 60 | 20 | 20 | — | — | 0,35 | 0 | 0 | 0 |
| | 40 | 20 | 40 | — | — | 0,55 | 0 | 0 | 0 |
| | 20 | 20 | 100 | — | — | 0,10 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 10 | — | — | 0,40 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 25 | — | — | 0,50 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 50 | — | — | 0,52 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 10 | — | 25 | 0,80 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 25 | — | 25 | 0,90 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | 25 | — | 50 | 0,98 | 0 | 0 | 0 |
| | 50 | 50 | — | 25 | 25 | 0,68 | 0,25 | 0,92 | 0 |
| | 50 | 50 | — | 25 | 50 | 0,80 | 0,30 | 0,28 | 0 |
| | 10 | 10 | 90 | 10 | — | 0,75 | 0,45 | 0,45 | 0,10 |
| | 25 | 10 | 75 | 10 | — | 0,56 | 0,33 | 0,36 | 0 |
| | 50 | 10 | 50 | 10 | — | 0,48 | 0,37 | 0,32 | 0 |
| 75 | 10 | 25 | 10 | — | 0,40 | 0,31 | 0,28 | 0 | |
| 90 | 10 | 10 | 10 | 10 | — | 0,32 | 0,25 | 0,25 | 0 |
| П р о п и л о в ы й | 90 | 10 | — | 20 | — | 0,20 | 0 | 0 | 0 |
| | 75 | 25 | — | 20 | — | 0,35 | 0,10 | 0,12 | 0 |
| | 50 | 50 | — | 20 | — | 0,58 | 0,20 | 0,22 | 0 |
| | 25 | 75 | — | 20 | — | 0,60 | 0,25 | 0,26 | 0 |
| | 10 | 90 | — | 20 | — | 0,64 | 0,30 | 0,28 | 0 |

С. увеличением концентрации уксусной кислоты в солянокислых растворах смеси бутанового и метилового спиртов увеличиваются R_f рения, молибдена, ванадия, а при большом содержании уксусной

кислоты перемещается и вольфрам. В этом растворе можно идентифицировать рений, вольфрам и молибден или ванадий; зоны последних ионов налагаются.

Для количественного определения рения в слое окиси алюминия пригодными оказались некоторые растворители, состоящие из смеси двух спиртов, например, системы метанол—пропанол и бутанол—метанол—вода с объемными отношениями растворителей 75:25 и 70:20:10, соответственно.

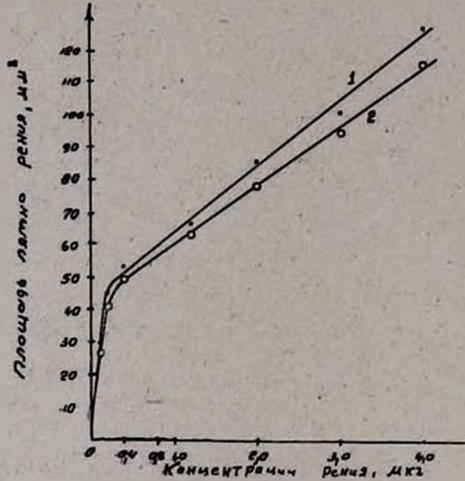


Рис. 4. Зависимость площади пятна рения от концентрации: 1 — бутанол — метанол — вода (70:20:10); 2 — метанол — пропанол (75:25).

На стартовую линию слоя окиси алюминия нанесено несколько капель стандартного раствора рения объемом 4 мкл, содержащих 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,4, 0,2 и 0,1 мкг этого элемента. После хроматографирования и проявления зон построена калибровочная кривая площадь пятен — концентрация рения, приведенная на рисунке 4; площадь пятен вычислялась как произведение наибольшей длины пятна на ширину.

Относительная ошибка определения рения составляет 8—10%.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆ

Վ. ՌԵՆԻՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎՈԼՖՐԱՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԶՄԱՆՈՒՄԸ ՈՒ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄԸ ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ԿԱՌԸ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԿԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակով ալյումինիումի օքսիդի շամբացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ռենիումի, մոլիբդենի, վանա-

դիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու նույնակա-
նացումը: Որպես լուծիչ օգտագործել ենք ալիֆատիկ միաատոմ սպիրտների
և րկկոմպոնենտ խառնուրդներ ինչպես քացախաթթվի և աղաթթվի ներկայու-
թյամբ, այնպես էլ նրանց քացակայությամբ:

Հաստատվել է, որ որպես շարժուն ֆազ երկու սպիրտների խառնուրդը կի-
րառելիս ունիումի R_1 -ը մեծանում է փոքր մոլեկուլային կշիռ ունեցող սպիր-
տի քանակի ավելացման հետ ղուգընթաց: Այսպիսի լուծույթներում մոլիբդենի,
վանադիումի և վոլֆրամի իոնները մնում են ստարտային գծի վրա: Այդպիսի
խառնուրդներին քացախաթթվի ավելացումը մեծացնում է միայն ունիումի
 R_1 -ի արժեքը, իսկ աղաթթվի ավելացումը մեծացնում է բոլոր շորս իոնների
հարաբերական շարժունակությունը: Իոնների նույնականացման համար հար-
մար է կիրառել երկու սպիրտների և քացախաթթվի ու աղաթթվի խառնուրդ
սարունակող լուծույթներ: Մոլիբդենի և վանադիումի իոնների մարզերը հաճախ
ծածկում են իրար:

Առաջարկվում է ունիումի քանակական որոշման մեթոդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, 696, 806 (1967); Д. С. Гайбакян,
там же, 22, 13 (1969).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛ-(β -МЕТИЛ- γ -ХЛОРКРОТИЛ)УКСУСНЫХ
КИСЛОТ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Ш. А. КАЗАРЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VI 1968

Разработан способ получения алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновых эфиров взаимодействием алкил(2-метил-3-кетобутил)малоновых эфиров с эквимолярным количеством пятихлористого фосфора. Омыление и декарбоксилирование этих продуктов приводит к образованию алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот.

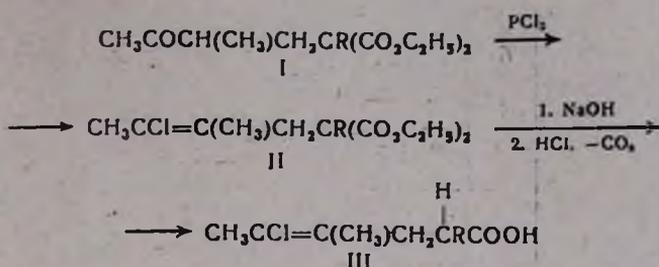
Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Целью настоящей работы явилась разработка нового общего способа получения аналогов хлорбутенилуксусных кислот, исходя из эфиров δ -кетокислот, легко получаемых цианэтилированием различных кетонов или конденсацией винилкетонов с малоновыми эфирами по реакции Михаэля.

В качестве эфиров δ -кетокислот нами применялись алкил-(2-метил-3-кетобутил)малоновые эфиры. Исходные кето-эфиры получены конденсацией метилизопропенилкетона с алкилмалоновыми эфирами по известной прописи [1]. Наши опыты показали, что взаимодействием алкил-(2-метил-3-кетобутил)малоновых эфиров с эквимолярным количеством пятихлористого фосфора при низких температурах и последующей обработкой продукта реакции с 2—3%-ным водно-спиртовым (1:3) раствором едкого кали получают алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновые эфиры с 68—85% выходами. Одновременно выделена хлорокись фосфора с количественным выходом.

Полученные продукты были идентичны с алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)малоновыми эфирами, полученными нами ранее [2] конденсацией 2-метил-1,3-дихлорбутена-2 с алкилмалоновыми эфирами.

Омыление и декарбоксилирование полученных эфиров приводит к образованию алкил-(β -метил- γ -хлоркротил)уксусных кислот с выходами 70—88%.

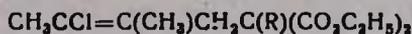


Работы в указанном направлении продолжаютя.

Экспериментальная часть

Алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)малоновые эфиры (II). К 0,2 моля пятихлористого фосфора, находящегося в колбе, охлаждаемой льдом, из капельной воронки прикапывают 0,2 моля алкил-(2-метил-3-кетобутил)малонового эфира (I). После прибавления $\frac{1}{3}$ части (I) пускают в ход мешалку и продолжают прибавление и перемешивание от 30 до 40 минут, при охлаждении, а затем при комнатной температуре, до прекращения выделения хлористого водорода. После этого реакционную смесь нагревают на водяной бане (50—70°) до полного растворения пятихлористого фосфора и прекращения выделения хлористого водорода. Из реакционной смеси отгоняют образовавшуюся хлорокись фосфора в вакууме водоструйного насоса (остаточное давление 90—100 мм рт. ст.), а остаток выливают на ледяную воду, встряхивают, отделяют органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному слою и интенсивно встряхивают с 2—3%-ным водно-спиртовым (1:3) раствором едкого кали до сильно щелочной реакции (по лакмусу). Отделяют эфирный слой, промывают водой и высушивают над безводным хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 1).

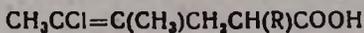
Таблица 1



| R | Выход, % | Т. кип., °C/мм | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | MR _D | | Молекулярная формула | Анализ, % | |
|---|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|---|-----------|-----------|
| | | | | | найдено | вычислено | | Cl | |
| | | | | | | | | найдено | вычислено |
| C ₂ H ₅ | 69,5 | 124—126/2 | 1,4610 | 1,0761 | 74,40 | 74,56 | C ₁₄ H ₂₃ O ₄ Cl | 12,00 | 12,22 |
| C ₃ H ₇ | 68 | 127—130/1 | 1,4560 | 1,0490 | 78,88 | 79,17 | C ₁₅ H ₂₅ O ₄ Cl | 11,76 | 11,64 |
| C ₄ H ₉ | 79,8 | 139—144/2 | 1,4608 | 1,0475 | 83,40 | 83,79 | C ₁₆ H ₂₇ O ₄ Cl | 11,30 | 11,14 |
| <i>изо</i> -C ₄ H ₉ | 74,4 | 119—123/0,5 | 1,4575 | 1,0434 | 83,19 | 83,79 | C ₁₆ H ₂₇ O ₄ Cl | 11,33 | 11,14 |
| C ₅ H ₁₁ | 76,7 | 138—141/1,5 | 1,4545 | 1,0224 | 88,14 | 88,41 | C ₁₇ H ₂₉ O ₄ Cl | 10,58 | 10,67 |
| <i>изо</i> -C ₅ H ₁₁ | 82,1 | 140—145/2 | 1,4600 | 1,0309 | 88,31 | 88,41 | C ₁₇ H ₂₉ O ₄ Cl | 10,80 | 10,67 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | 84,9 | 180—182/2 | 1,5072 | 1,1180 | 93,85 | 94,04 | C ₁₈ H ₂₅ O ₄ Cl | 10,25 | 10,07 |

| R | Выход % | Т. кип., °С/мм | n_D^{20} |
|--------------------------|---------|-------------------|------------|
| C_2H_6 | 76,3 | 105—107/0,5 | 1,4712 |
| C_3H_8 | 70 | 116—119/1 | 1,4640 |
| C_4H_{10} | 88,2 | 132—134/0,5 | 1,4682 |
| <i>изо</i> - C_4H_{10} | 86,3 | 127—132/1 | 1,4618 |
| C_5H_{12} | 84,5 | 145—148/2,5 | 1,4615 |
| <i>изо</i> - C_5H_{12} | 87 | 137—139/2 | 1,4660 |
| $C_2H_5CH_3$ | 82 | 198—202/5 | 1,5260 |

Таблица 2



| d_4^{20} | MR _D | | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | |
|------------|-----------------|-----------|---|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | найдено | вычислено | | С | | Н | | Cl | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 1,0738 | 49,60 | 49,69 | C ₈ H ₁₃ O ₂ Cl | 56,40 | 56,69 | 8,00 | 7,87 | 18,35 | 18,63 |
| 1,0297 | 54,77 | 54,31 | C ₁₀ H ₁₇ O ₂ Cl | 58,52 | 58,77 | 8,45 | 8,31 | 17,10 | 17,35 |
| 1,0363 | 98,63 | 59,93 | C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl | 60,30 | 60,41 | 8,80 | 8,69 | 16,00 | 16,24 |
| 1,0215 | 58,78 | 58,93 | C ₁₁ H ₁₉ O ₂ Cl | 60,35 | 60,41 | 8,78 | 8,69 | 15,95 | 16,24 |
| 1,0156 | 62,87 | 63,55 | C ₁₂ H ₂₁ O ₂ Cl | 61,80 | 61,93 | 9,25 | 9,03 | 15,00 | 15,26 |
| 1,0100 | 64,03 | 63,55 | C ₁₂ H ₂₁ O ₂ Cl | 61,76 | 61,93 | 9,30 | 9,03 | 14,97 | 15,26 |
| 1,1209 | 69,12 | 68,83 | C ₁₄ H ₁₇ O ₂ Cl | 61,33 | 61,49 | 6,85 | 6,73 | 13,80 | 14,05 |

Алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)уксусные кислоты (III). К нагретому раствору 0,45 моля едкого натра в 18—20 мл воды при перемешивании прибавляют 0,15 моля алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)малонового эфира и нагревают на водяной бане 3—4 часа. Образовавшуюся твердую массу растворяют в воде, экстрагируют эфиром и водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслянистый слой отделяют, а раствор экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки присоединяют к основному продукту, промывают водой и высушивают безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют под уменьшенным давлением (водоструйный насос) и перегоняют в вакууме (табл. 2).

ԱԼԿԻԼ-(β-ՄԵԹԻԼ-γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼ)-ՔԱՑԱԽԱԹ-ՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Մ. Գ. ԶԱՎԻՅԱՆ, Շ. Է. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ս մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների ստացման եղանակ՝ ալկիլ-(2-մեթիլ-3-կետոբուտիլ)մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի փոխազդեցությամբ: Ստացված ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)մալոնաթթուների էսթերները հիդրոլիզի և դիկարբոքսիլացման ենթարկելով, ստացված են ալկիլ-(β-մեթիլ-γ-քլորկրոտիլ)քացախաթթուներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Кочетков, А. Е. Васильев, ЖОХ, 32, 1703 (1962); Н. Rhinesmith, J. Am. Chem. Soc., 58, 596 (1936); С. F. H. Allen, Н. W. J. Cressman, J. Am. Chem. Soc., 55, 2953 (1953).
2. М. Г. Залиян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим., ж., 21, 996 (1968).

СИНТЕЗ ЛАКТОНОВ

IX. ПОЛУЧЕНИЕ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦЕТИЛ-N-БЕНЗИЛПИРРОЛИДОНОВ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, О. А. САРКИСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 VI 1968

Разработан способ получения новых производных пирролидона—3-алкил-5-ацетил-N-бензилпирролидонов конденсацией α -замещенных- γ -ацетилбутиролактонов с бензиламином.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

В последние десятилетия появилось большое число исследований, посвященных изучению пирролидонов. Однако по синтезу N-алкил(арил)-замещенных пирролидонов, исходя из лактонов, имеются эпизодические работы.

В одном из американских патентов [1] взаимодействием α -фенил- α -(2-бромэтил)-бутиролактона с анилином, циклогексиламином и бензиламином получены соответствующие 3-фенил-3-(2'-оксиэтил)-N-фенил(циклогексил-, бензил-)пирролидоны. В другой работе [2] показано, что при взаимодействии α -бромбутиролактона с анилином при -10° получается α -фениламинобутиролактон, при 20° образуется анирид α -фениламино- γ -оксимасляной кислоты, а при 7-часовом кипячении — N-фенил-3-фениламинопирролидон-2 с выходом 71,5%.

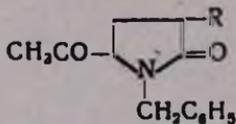
Целью настоящей работы являлась разработка способа получения новых производных пирролидона, а именно, 3-алкил-5-ацетил-N-бензилпирролидонов конденсацией α -замещенных- γ -ацетилбутиролактонов с бензиламином.

Варьированием условий реакции (регулирование температуры, увеличение количества бензиламина, продолжительность реакций, проведение реакции в индифферентной среде и в различных растворителях) установлены оптимальные условия реакции γ -ацетилбутиролактонов с бензиламином. Наилучшие выходы 3-алкил-5-ацетил-N-бензилпирролидонов обеспечиваются если реакция проводится в присутствии каталитических количеств метанола 30—40-минутным нагреванием на водяной бане при $40-50^\circ$. Как и следовало ожидать, в этих условиях бензиламин образует карбонат. Для освобождения от него после отгонки образовавшейся воды и избытка бензиламина (водоструйный насос) остаток растворяют в эфире. Выделившийся осадок (карбонат бензиламина) отфильтровывают и фильтрат после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выход пирролидинов в этом случае составляет 60—68%. При проведении реакции в токе азота, наблюдается незначительное повышение выходов пирролидона до 65—75%.

| R | Выход, % | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | Молекулярная формула |
|--------------------------|----------|-------------------|------------|-------------------------|
| C_2H_5 | 66,5 | 188/8 | 1,5780 | $C_{15}H_{19}O_2N$ |
| C_3H_7 | 64,2 | 180—182/3 | 1,5700 | $C_{16}H_{21}O_2N$ |
| <i>изо</i> - C_3H_7 | 64,0 | 175—177/1 | 1,5685 | $C_{16}H_{21}O_2N$ |
| C_4H_9 | 72,7 | 189—190/4 | 1,5620 | $C_{17}H_{23}O_2N$ |
| <i>изо</i> - C_4H_9 | 68 | 184—185/3 | 1,5610 | $C_{17}H_{23}O_2N$ |
| <i>изо</i> - C_5H_{11} | 74,6 | 195—196/4 | 1,5500 | $C_{18}H_{25}O_2N$ |

* Из спирта,

Таблица



| А н а л и з. % | | | | | | 2,4-Динитрофенилгидразон | | |
|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|--------------------------|---------|-----------|
| С | | Н | | N | | Т. пл., °С | % N | |
| найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | | найдено | вычислено |
| 73,61 | 73,87 | 7,82 | 7,75 | 5,80 | 5,71 | 193 | 16,12 | 16,43 |
| 73,92 | 74,16 | 8,18 | 8,10 | 5,25 | 5,40 | 196—197 | 15,17 | 15,9 |
| 73,89 | 74,16 | 8,00 | 8,10 | 5,50 | 5,40 | 196 | 15,62 | 15,9 |
| 74,47 | 74,72 | 8,33 | 8,41 | 4,90 | 5,12 | 202 | 15,10 | 15,41 |
| 74,58 | 74,72 | 8,67 | 8,41 | 4,95 | 5,12 | 200 | 15,62 | 15,41 |
| 75,00 | 75,26 | 8,66 | 8,71 | 4,77 | 4,87 | 203 | 15,10 | 14,95 |

Полученные 3-алкил-5-ацетил-N-бензилпирролидоны растворяются в эфире, хлороформе, спирте, не растворимы в щелочах, в воде; дают йодоформную реакцию и образуют 2,4-динитрофенилгидразоны, кристаллизующиеся из спирта в виде желтых игольчатых кристаллов. В ИК спектрах обнаружены четкие полосы поглощения в области 1500, 1590, 1605 см^{-1} , а также поглощения в области обертонов и составных тонов (1700—1900 см^{-1}), которые характеризуют монозамещенное бензольное кольцо. В области валентных колебаний карбонильной группы обнаруживаются интенсивные полосы при 1660, 1690 см^{-1} . Первая частота относится к колебанию карбонильной группы в лактамном цикле, а вторая — к кетонной группе. Эти частоты находятся близко друг от друга и частично взаимно перекрываются.

Экспериментальная часть

3-Алкил-5-ацетил-N-бензилпирролидон. Смесь 0,03 моля α -алкил- γ -ацетилбутиролактона, 0,045 моля бензиламина и 3 мл метанола нагревают на водяной бане 10 минут при 40—50°. Затем нагревание продолжают еще 30 минут при перемешивании и под пониженным давлением (водоструйный насос); отгоняют воду и избыток бензиламина. Остаток растворяют в эфире, осадок (карбонат бензиламина) отфильтровывают и фильтрат после отгонки эфира перегоняют в вакууме (см. табл.).

ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XI. 3-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ-5-ԱՑԵՏԻԼ-N-ԲԵՆԶԻԼՊԻՐՐՈԼԻԴՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՏՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ. Հ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ ԵՎ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզիլամինի հետ α -տեղակալված- γ -ացետիլըուտիրակտոնների փոխազդման ռեակցիան: Հաստատված է, որ փոխազդման արդյունքում ստացվում են 3-տեղակալված-5-ացետիլ-N-բենզիլպիրրոլիդոններ: Պիրոլիդոնների ելքերը բարձր են լինում, երբ ռեակցիան կատարվում է մեթանոլի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ կամ ազոտի հոսանքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. Walton, M. B. Green, Пат. США, 2,421,729; [С. А., 5550с (1947)].
2. M. Frekel, J. Knobler, Friedman-Ichudai Jaul, Israel, J. Chem., 1, 379 (1963); [РЖХим., 17 ж, 183 (1964)].

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, А. А. АВЕТИСЯН, М. Т. ДАНГЯН и Ю. А. БУНИАТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 IV 1968

Взаимодействием α,β -дихлортetraгидрофурана с натриевыми производными диэтиловых эфиров малоновой, пропил- и бутилмалоновых кислот в среде абсолютного эфира получены диэтиловые эфиры β -хлортetraгидрофурилмалоновой, β -хлортetraгидрофурил-пропилмалоновой и β -хлортetraгидрофурил-бутилмалоновой кислот.

В ходе реакции образующиеся диэтиловые эфиры β -хлортetraгидрофурилмалоновой и β -хлортetraгидрофурилалкилмалоновых кислот в условиях проведения синтеза частично полимеризуются с образованием олигомеров.

Библиографические ссылки 2.

Интересно было изучить взаимодействие α,β -дихлортetraгидрофурана с монозамещенными малоновыми эфирами, а также с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в присутствии натрия в среде абсолютного эфира [1].



Установлено, что α,β -дихлортetraгидрофуран является не только реагентом реакции, но и играет роль сокатализатора [2]. Выходы олигомеров увеличиваются в присутствии электроноакцепторных катализаторов.

Известно, что α -алкил- β -хлортetraгидрофуран [2] в присутствии натрия в среде абсолютного эфира раскрывает цикл, образуя пентен-3-ол-1, при восстановлении которого получается пентанол-1. Аналогично объясняется образование в наших реакциях олигомеров. Структуры полученных олигомеров установлены данными спектрального анализа (1750 см^{-1} — кетогруппа, 1270 см^{-1} — C—O—C, 1075—1100 см^{-1} — концевая OH-группа).

Экспериментальная часть

Взаимодействие α,β -дихлортetraгидрофурана с диэтиловым эфиром малоновой кислоты. В 250 мл абсолютного эфира вносятся

23 г мелконарезанного натрия и при охлаждении из капельной воронки медленно прибавляют 160 г диэтилового эфира малоновой кислоты. Поддерживая температуру бани при 50°, реакционную смесь нагревают до полного растворения натрия. После охлаждения при перемешивании к ней по каплям прибавляют 141 г α,β -дихлортetraгидрофурана. Смесь нагревают 2 часа, затем образовавшуюся соль растворяют в минимальном количестве воды, эфирный слой отделяют и высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено: 92 г исходного малонового эфира и 65 г (57,8%) диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурилмалоновой кислоты; т. кип. 134—140°/1 мм, n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 1,1970, M_{RD} найдено 60,61, вычислено 60,59. Найдено %: Cl 13,4. $C_{11}H_{11}O_5Cl$. Вычислено %: Cl 13,04. Получено также 29 г (26,1%) полимера.

Опыт повторили в присутствии $SbCl_5$. Взято: 150 мл абсолютного эфира, 12,3 г натрия, 85,5 г диэтилового эфира малоновой кислоты и 76,2 г α,β -дихлортetraгидрофурана. Получено 36 г (61%) диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурилмалоновой кислоты и 21 г (38%) полимера ($\eta = 0,025$).

Взаимодействие α,β -дихлортetraгидрофурана с диэтиловым эфиром пропилмалоновой кислоты. Реакцию проводят по методике, описанной выше. Взято: 200 мл абсолютного эфира, 8,2 г натрия, 72 г диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты и 55 г α,β -дихлортetraгидрофурана. Получено: 40 г исходного диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты и 26 г (54%) диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурилпропилмалоновой кислоты, т. кип. 138—145°/1 мм; n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,1487, M_{RD} найдено 74,307, вычислено 74,45. Найдено %: C 54,21, H 7,01, Cl 11,38. $C_{14}H_{23}O_5Cl$. Вычислено %: C 54,80, H 7,50, Cl 11,58. В перегонной колбе остается маслообразный, очень вязкий полимер, который не перегоняется. Полимер растворяют в ацетоне и осаждают петролевым эфиром. Получено 10 г (21%) полимера; $\eta = 0,037$. Найдено %: C 54,29, H 7,09, Cl 11,09. Вычислено %: C 54,80, H 7,5, Cl 11,58.

Реакцию проводят в присутствии $SbCl_5$ по описанной выше методике. Взято: 200 мл абсолютного эфира, 11,5 г натрия, 111 г диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты и 75 г α,β -дихлортetraгидрофурана. До прибавления последней части α,β -дихлортetraгидрофурана добавляют в реакционную смесь 1,5 г $SbCl_5$. Получено: 71 г исходного диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты, 46 г диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурилпропилмалоновой кислоты (68%) и 15 г полимера (25%) ($\eta = 0,03$).

Взаимодействие α,β -дихлортetraгидрофурана с диэтиловым эфиром бутилмалоновой кислоты. Взято: 150 мл абсолютного эфира, 6,51 г натрия, 61,2 г диэтилового эфира бутилмалоновой кислоты и 40 г α,β -дихлортetraгидрофурана. Получено; 13,25 г (14,5%) диэтилового эфира β -хлортetraгидрофурил-бутилмалоновой кислоты (*транс-*

форма); т. кип. 130—140°/1 мм, n_D^{20} 1,4598, d_4^{20} 1,10309, M_{RD} найдено 79,5229, вычислено 79,10. Найдено %: Cl 10,89. $C_{15}H_{25}O_5Cl$. Вычислено %: Cl 11,07.

Получено также 28,4 г (31,2%) диэтилового эфира β -хлортетрагидрофурил-бутилмалоновой кислоты (цис-форма); т. кип. 140—149°/1 мм, n_D^{20} 1,4654, d_4^{20} 1,1275. M_{RD} найдено 78,63, вычислено 79,10. Найдено %: Cl 11,07. Получено также 25% олигомера.

ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՆՈՒՐԱՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Լ. Գ. ՄԵՆՐՈՊՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ ԵՎ Յ. Ա. ԲՈՒՆԻԱՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ի մ

Բացարձակ եթերի միջավայրում մալոնաթթվի դիէթիլէսթերի, ինչպես նաև տեղակալված մալոնաթթուների դիէթիլէսթերների նատրիումական ածանցյալի և α,β -դիքլորտետրահիդրոֆուրանի փոխազդմամբ բավարարելիքերով ստացվում են β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ-մալոնաթթվի, β -քլորտետրահիդրոֆուրիլ-պրոպիլ- և բուտիլմալոնաթթուների դիէթիլէսթերները: Միաժամանակ ի հաշիվ տետրահիդրոֆուրանի օղակի ստացվում են նաև նշված միացությունների օլիգոմերները: Մոնոմերների և օլիգոմերների ելքերը փոխվում են կախված երկրորդ տեղակալիչից և ռեակցիայի պայմաններից:

Ապացուցված է, որ ռեակցիայում էլեկտրոնաակցեպտորային կատալիզատոր օգտագործելիս օլիգոմերների ելքը մեծանում է: Բուտիլ ռադիկալի դեպքում անչատված են ցիս- և տրանս-ձևերը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Գ. Месропян, А. А. Аветисян, А. О. Шагинян, М. Т. Дангян, Авторское свидетельство № 1115151/23—4 (1967).
2. П. Пlesh, Катионная полимеризация, Изд. „Мир“, Москва, 1966, стр. 375.

ХЛОРМЕТИЛКЕТОНЫ ФУРАНОВОГО РЯДА И ИХ УРОТРОПИНОВЫЕ СОЛИ

А. Л. МНДЖОЯН, Г. Л. ПАПАЯН и Л. С. ГАЛСТЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 7 II 1968

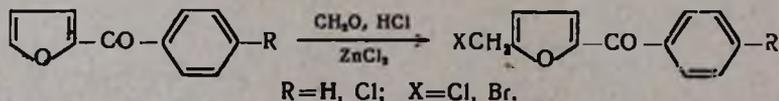
Хлорметилированием фурил-2-фенилкетона и фурил-2-*п*-хлорфенилкетона получены соответствующие 5-хлорметилпроизводные.

Для биологических исследований из указанных соединений и 1,3-дибромпропана, 1,3-дихлорбутена-2 и *о*-ксилилендихлорида получены уротропиновые соли. Соли 5-хлорметилфурил-2-фенилкетона и 1,3-дихлорбутена-2 превращены в соответствующие аминосоединения.

Библ. ссылок 5.

Склонность фурана, фурфурола, фурфурилового спирта и ряда их производных к осмолению в реакциях хлорметилирования значительно ограничивает синтезы соответствующих хлорметильных производных. Известные в этом ряду хлорметилпроизводные получены с низкими выходами и являются малоустойчивыми соединениями.

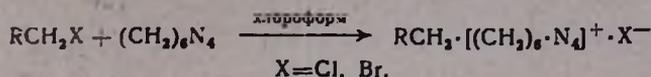
Наши опыты в этом направлении показали, что присутствие в фурановых соединениях электроотрицательного фенильного радикала в соседстве с карбонильной группой, например, в фурил-2-фенилкетоне, значительно стабилизирует молекулу и реакцию хлорметилирования удается провести примерно с 60%-ным выходом. По сравнению с фуран-2-карбоновой кислотой, эфир которой хлорметилируется с 80,7—91,9%-ным выходом [1], полученный выход сравнительно низок. Однако введение атома хлора в бензольное кольцо кетона способствовало значительному повышению устойчивости кетона и выход галоидметилпроизводных стал почти равным выходу хлорметилфууроата.



В обоих кетонах галоидметильные группы вступают в фурановое кольцо, что доказано получением бензойной и *п*-хлорбензойной кислот, окислением соответствующих хлорметилпроизводных перманганатом калия.

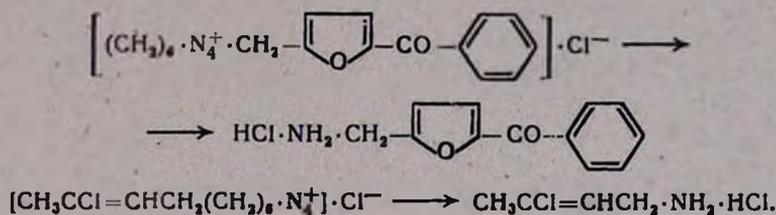
Другие галоидные соединения, использованные вместе с указанными хлорметилкетонами в синтезах комплексных солей — 1,3-дибромпропан, 1,3-дихлорбутен-2, *о*-ксилилендихлорид [2], известны.

При получении солей наилучшие результаты достигнуты при нагревании эквимолярных количеств компонентов в хлороформе.



Установлено, что в зависимости от соотношения уротропина и 1,3-дибромпропана с хорошими выходами получаются моно- или ди-комплексные соли.

Помимо получения комплексных солей, представляющих интерес с биологической точки зрения, галоидопроизводные могут быть использованы для синтеза аминов, диаминов и альдегидов. Так, разложением уротропиновых солей 5-хлорметилфурил-2-фенилкетона и 1,3-дихлорбутена-2 в спирто-кислой среде получены соответственно 5-аминометилфурил-2-фенилкетон и 1-амино-3-хлорбутен-2; последнее основание было ранее получено Вихтерле иным путем [3].



Все соли и аминосоединения переданы на биологическое исследование.

Экспериментальная часть

Фурил-2-п-хлорфенилкетон. Реакцией Фриделя—Крафтса из 0,2 моля хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты [4], 120 мл хлорбензола и 0,2 моля безводного хлористого алюминия с 93,4%-ным выходом получен соответствующий кетон [5]. Т. пл. 62—63°.

5-Хлорметилфурил-2-п-хлорфенилкетон. В смесь 0,1 моля фурил-п-хлорфенилкетона, 200 мл сухого хлороформа, 0,5 моля параформальдегида и 15,2 г безводного хлористого цинка при перемешивании в течение 40—50 минут пропускали быстрый ток хлористого водорода. Затем содержимое колбы сливали на 200 г измельченного льда и в течение 5—10 минут перемешивали. Хлороформный слой дважды промывали водой и сушили над безводным сернокислым натрием. После полной отгонки растворителя остаток кристаллизуется. Выход 93%; т. пл. 89—91°. Он достаточно чист для применения в реакциях. Найдено %: С 56,34; Н 3,01; Cl 27,90. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 56,47; Н 3,13; Cl 27,84. В тех же условиях с 80%-ным выходом был получен 5-бромметил фурил-2-п-хлорфенилкетон. Т. пл.

*. Температуру плавления вещества можно повысить до 91—92°, подвергая его перегонке в вакууме. Однако при этом, вследствие разложения, выход снижается до 72%.

48—50° (ацетон—метанол—вода). Найдено %: С 48,35; Н 2,49; Вг 26,51. $C_{12}H_9O_2ClBr$. Вычислено %: С 48,08; Н 2,67; Вг 26,70.

Аналогичным образом, но со значительно более низким выходом (~60%) получено хлорметилпроизводное из фурил-2-фенилкетона [6]. Т. пл. 45—46°. Найдено %: С 65,08; Н 3,94; Cl 16,23. $C_{12}H_9O_2Cl$. Вычислено %: С 65,30; Н 4,08; Cl 16,10.

Уротропиновая соль 5-хлорметил-2-п-хлорфенилкетона. Смесь 0,04 моля 5-хлорметил-2-п-хлорфенилкетона и уротропина в 25 мл сухого хлороформа нагревали на водяной бане 6 часов. Из охлажденной смеси отсасывали выпавшее кристаллическое вещество, дважды промывали на фильтрате абсолютным эфиром. Выход высушенной соли 96,5%; т. пл. 186—187°. Найдено %: С 54,80; Н 5,41; N 14,39; Cl 17,90. $C_{18}H_{20}N_4Cl_2O_2$. Вычислено %: С 54,68; Н 5,06; N 14,17; Cl 17,97. Аналогично получены остальные уротропиновые соли (см. таблицу).

5-Аминометил-фурил-2-фенилкетон. В перемешиваемую смесь 0,014 моля уротропиновой соли 5-хлорметил-2-фенилкетона и 35 мл абсолютного спирта при нагревании на водяной бане пропускали ток сухого хлористого водорода. Отфильтровали от выпавшего хлористого аммония, фильтрат разбавили абсолютным эфиром. Осел хлоргидрат амина. Выход 63,8%; т. пл. 145—146°. Найдено %: Cl 14,82; N 6,16. $C_{12}H_{12}ClNO$. Вычислено %: Cl 14,94; N 5,89.

1-Амино-3-хлорбутен-2 получен в аналогичных условиях из 0,02 моля уротропиновой соли 1,3-дихлорбутена-2. Из-за гигроскопичности хлоргидрата охарактеризован в виде оксалата. Выход 65,9%; т. пл. 185—187°. Найдено %: С 37,16; Н 5,25; Cl 17,90; N 7,23. $C_6H_{10}ClN_4$. Вычислено %: С 36,83; Н 5,11; Cl 18,16; N 7,16.

ՖՈՐՄԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՒՐՈՏՐՈՊԻՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ

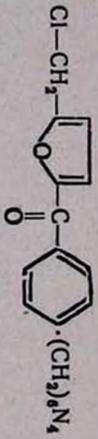
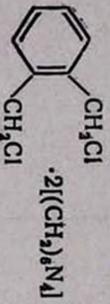
Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Զ. Լ. ԳԱԳԱՅԱՆ ԵՎ Լ. Ս. ԳԱԼՏՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Քլորմեթիլման ռեակցիաներում ֆուրանի, ֆուրֆուրիլ սպիրտի, ֆուրֆուրոլի և նրանց բազմաթիվ ածանցյալների անկայունության և խեղճացման ենթարկվելու հակումի պատճառով ցածր ելքերով սինթեզված են սահմանափակ թվով համապատասխան քլորմեթիլածանցյալներ:

Մեր փորձերը ցույց են տվել, որ երբ ֆուրֆուրոլի կարրոնիլ խմբին անմիջականորեն հարևան դիրքում էլեկտրաբացասական ֆենիլ ռադիկալ է գտնվում, օրինակ՝ ֆուրիլ-2-ֆենիլ-կետոնի դեպքում միացությունը ձեռք է բերում զգալի կայունություն թթուների հանդեպ և քլորմեթիլման ռեակցիայի արդյունքի ելքը հասնում է մինչև 60%-ի: Նույն կետոնի բենզոլի օդակում քլորի ատոմի առկայության դեպքում ելքը հասնում է մինչև 90—93%-ի:

Таблица

| Структурная формула | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | Анализ, % | | | | | | | |
|---|--------------|--------------------|---|----------------|----------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | | С | | Н | | N | | Галоген | |
| | | | | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
|  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 96,8 | 183—184 | $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$ | 59,91 | 59,79 | 5,82 | 6,49 | 15,53 | 16,20 | 9,84 | 10,02 |
| $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ | 97,0 | 167—168 | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4$ | 45,28 | 45,63 | 6,80 | 6,83 | 21,13 | 21,60 | 26,79 | 27,08 |
| $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} \cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ | 80,0 96,8 | 169—170 167—168 | $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_4$ $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_8$ | 31,68 37,34 | 31,09 37,90 | 5,26 6,22 | 6,04 6,52 | 16,37 23,23 | 16,29 23,39 | 46,81 33,15 | 46,21 33,03 |
|  $\cdot 2[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ | 70,0 | 176—178 | $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8$ | — | — | — | — | 24,61 | 24,09 | 15,60 | 15,96 |

Այդ միացութիւններում քլորմեթիլ խումբը գտնվում է ֆուրանի օղակում, որը ցույց է տրվել նրանց օքսիդացումով կալիումի պերմանգանատով, ստանալով համապատասխանաբար բենզոլական և պ-քլորբենզոլական ֆթոնիլ:

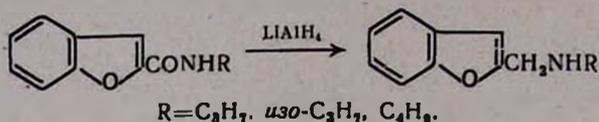
Ստացված քլորմեթիլկետոնները ինչպես նաև 1,3-դիբրոմպրոպանը, 1,3-դիքլորբութեն-2-ը և 0-դի(քլորմեթիլ)-բենզոլը փոխազդեցության մեջ են դրվել ուրոտրոպինի հետ և ստացվել համապատասխան կոմպլեքս աղեր:

Նրանցից 5-քլորմեթիլֆուրիլ-2-ֆենիլկետոնի և 1,3-դիքլորբութեն-2-ի աղերը սպիրտաթթվային միջավայրում վեր են ածվել համապատասխան ամինամիացութիւններին:

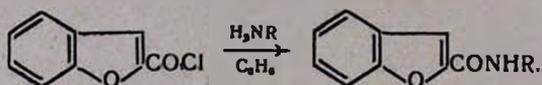
Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Andrisano, Ann. Chim. (Rome) 40, 30 (1950); [C. A., 45, 7563a, 1951]; O. Moldenhauer, O. Tractmann, W. Irlon, R. Pfluger, H. Döser, D. Mastaglio, N. Marmitz, R. Schulte, Lieb. Ann., 580, 169 (1951); синтезы гетероцикл. соед., т. 1, 36. Изд. АН АрмССР, Ереван (1956).
2. А. Լ. Մեճոյան, Գ. Լ. Սապայան, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 285 (1963).
3. O. Wichterle, M. Hudlicky, Coll., 12, 101 (1947).
4. А. Լ. Մեճոյան, ЖОХ, 16, 751 (1946).
5. N. Maxim, S. Papeseo, Bull. Soc. Chim. Romania, 16, 89 (1934) [C. A., 29, 4555b (1935)].
6. R. Marguls, С. г., 129, III, (1899), синтезы гетероцикл. соед. т., 3, 74, Изд-во АН АрмССР, Ереван (1958).

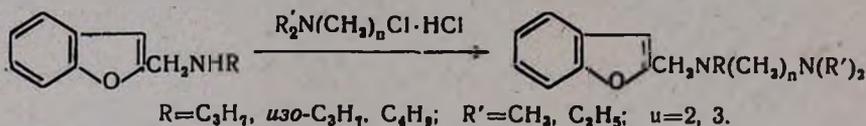
Синтез соединений (I) осуществлен восстановлением соответствующих амидов бензофуран-2-карбоновой кислоты алюмогидридом лития:



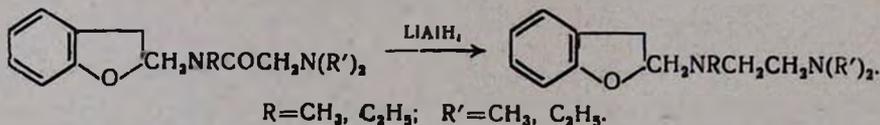
Амиды были получены взаимодействием хлорангидрида бензофуран-2-карбоновой кислоты с аминами в среде абсолютного бензола:



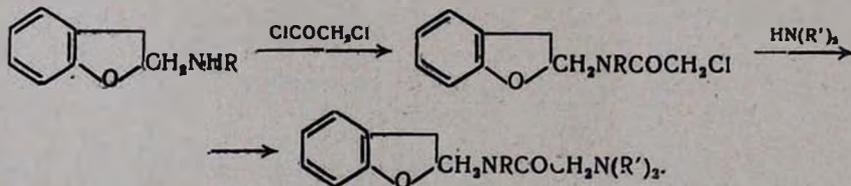
Введением бензофурфурилалкиламинов в реакцию с хлоргидратами диалкиламиноалкилхлоридов при 140—150° синтезированы несимметричные полиметиленамины (II):



Синтез N-алкил-N-2,3-дигидробензофурфурил-N',N'-диалкилэтилендиаминов (III) осуществлен восстановлением 2,3-дигидробензофурфурилалкиламидов диалкиламиноуксусных кислот алюмогидридом лития:



Аминоамиды синтезированы действием соответствующих хлорамидов, полученных из хлорангидрида хлоруксусной кислоты и 2,3-дигидробензофурфурилалкиламинов, с диалкиламинами:



Экспериментальная часть

Алкиламиды бензофуран-2-карбоновой кислоты. К раствору 0,1 моля соответствующего алкиламина в 75 мл абсолютного бензола при охлаждении прикапывают 0,05 моля хлорангидрида бензофуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл того же растворителя. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. После охлаждения кри-

сталлы отсасывают, промывают абсолютным бензолом. Из фильтрата отгоняют бензол, остаток перегоняют в вакууме.

Пропиламид бензофуран-2-карбоновой кислоты. Выход 92,3%, т. кип. 161—165°/2 мм. Найдено %: С 70,76, Н 6,80, N 7,10. $C_{12}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 70,91, Н 6,44, N 6,89.

изо-Пропиламид бензофуран-2-карбоновой кислоты. Выход 97,0%, т. кип. 155—157°/1 мм; т. пл. 97—98° (из бензола). Найдено %: С 70,84, Н 6,34, N 6,90. $C_{12}H_{13}NO_2$. Вычислено %: С 70,91, Н 6,44, N 6,89.

Бутиламид бензофуран-2-карбоновой кислоты. Выход 94,0%, т. кип. 165—168°/1 мм. Найдено %: С 71,57, Н 7,20, N 6,59. $C_{13}H_{15}NO_2$. Вычислено %: С 71,86, Н 6,95, N 6,44.

Бензофурфурилалкиламины. К раствору 0,15 моля алюмогидрида лития в 200 мл эфира, при перемешивании прикапывают 0,1 моля амида бензофуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл абсолютного бензола. Смесь нагревают на водяной бане 18—20 часов. При охлаждении осторожно прибавляют 30 мл воды, отфильтровывают осадок, хорошо промывают эфиром. Эфирный раствор высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме.

Бензофурфурилпропиламин. Выход 73,6%, т. кип. 121—123°/1 мм, d_4^{20} 1,0364, n_D^{20} 1,5480. M_{RD} найдено 57,93, вычислено 56,59. Найдено %: С 76,13, Н 7,98, N 7,71. $C_{12}H_{15}NO$. Вычислено %: С 76,15, Н 7,98, N 7,40. Т. пл. хлоргидрата 153—154°.

Бензофурфурилизопропиламин. Выход 72,5%, т. кип. 112—114°/1 мм, d_4^{20} 1,0272, n_D^{20} 1,5453. M_{RD} найдено 58,26, вычислено 56,59. Найдено %: С 76,27, Н 8,10, N 7,32. $C_{12}H_{15}NO$. Вычислено %: С 76,15, Н 7,98, N 7,40. Т. пл. хлоргидрата 167—168°.

Бензофурфурилбутиламин. Выход 70,8%, т. кип. 128—130°/1 мм, d_4^{20} 1,0276, n_D^{20} 1,5405. M_{RD} найдено 62,10, вычислено 61,21. Найдено %: С 76,94, Н 8,64, N 6,99. $C_{13}H_{17}NO$. Вычислено %: С 76,80, Н 8,42, N 6,89. Т. пл. хлоргидрата 176—177°.

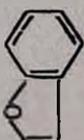
N,N-Бензофурфурилалкил-N',N'-диалкилполиметиленамины. Смесь 0,1 моля бензофурфурилалкиламина и 0,05 моля хлоргидрата диалкиламиноалкилхлорида нагревают при 140—150° в течение 8—10 часов. Содержимое колбы обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

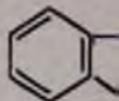
Йодметилаты и йодэтилаты получены в абсолютном ацетоне нагреванием в запаянных трубках в течение 6—7 часов. Большинство из них оказались гигроскопичными.

2,3-Дигидробензофурфурилалкиламиды диалкиламиноуксусных кислот. Смесь 0,1 моля диалкиламина, 0,05 моля 2,3-дигидробензофурфурилалкиламида хлоруксусной кислоты и 50 мл абсолютного

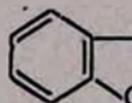
Таблица 1

| R | R' | n | Выход, % | Т. кип., °C | Давление, мм | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | Молекулярная формула | Анализ | | %, N | | Т. пл. солей, °C | Кодметг-лат | Кодэти-лат | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---|----------|-------------|--------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|--|---------|-----------|---------|-----------|------------------|-------------|------------|---------|---------|
| | | | | | | | | найдено | вычислено | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | | | | | |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | 2 | 43,2 | 152—153 | 1 | 1,0290 | 1,5385 | 79,21 | 79,34 | C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 73,82 | 73,81 | 9,65 | 9,29 | 10,55 | 10,75 | — | — |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 2 | 75,0 | 158—160 | 1 | 0,9859 | 1,5272 | 88,97 | 88,57 | C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O | найдено | 74,65 | 74,95 | 9,67 | 9,78 | 9,47 | 9,40 | 151—152 | 170—171 |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | 3 | 45,4 | 153—155 | 1 | 0,9981 | 1,5303 | 84,97 | 83,96 | C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 74,19 | 74,41 | 9,87 | 9,55 | 10,40 | 10,20 | — | — |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 3 | 53,6 | 160—162 | 1 | 0,9908 | 1,5258 | 93,67 | 93,20 | C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O | найдено | 75,62 | 75,45 | 10,30 | 10,00 | 9,07 | 9,25 | — | — |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | 2 | 42,5 | 148—150 | 1 | 1,0288 | 1,5424 | 79,70 | 79,34 | C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 73,52 | 73,81 | 9,12 | 9,29 | 10,61 | 10,75 | — | — |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 2 | 66,6 | 155—157 | 1 | 1,0014 | 1,5315 | 89,18 | 88,57 | C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 75,19 | 74,95 | 9,50 | 9,78 | 9,60 | 9,40 | 201—203 | — |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | 3 | 43,5 | 158—160 | 1 | 1,0121 | 1,5400 | 85,07 | 83,96 | C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 74,55 | 74,41 | 9,65 | 9,55 | 10,41 | 10,20 | — | — |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 3 | 66,7 | 165—167 | 1 | 0,9912 | 1,5260 | 93,66 | 93,20 | C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O | найдено | 75,20 | 75,45 | 9,75 | 10,00 | 9,15 | 9,25 | — | — |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 2 | 47,4 | 155—158 | 1 | 1,0249 | 1,5358 | 83,46 | 83,96 | C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O | найдено | 74,37 | 74,41 | 9,10 | 9,55 | 9,88 | 10,20 | 226—228 | — |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 2 | 77,3 | 165—166 | 1 | 0,9879 | 1,5273 | 93,85 | 93,20 | C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O | найдено | 75,54 | 75,45 | 9,69 | 10,00 | 9,46 | 9,25 | 210—211 | 218—219 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 3 | 47,2 | 155—157 | 1 | 1,0014 | 1,5318 | 89,22 | 88,57 | C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O | найдено | 75,02 | 74,95 | 10,05 | 9,78 | 9,76 | 9,40 | — | — |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 3 | 54,3 | 172—174 | 1 | 0,9820 | 1,5218 | 98,26 | 97,81 | C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O | найдено | 75,75 | 75,95 | 9,72 | 10,18 | 9,14 | 8,86 | — | 186—188 |



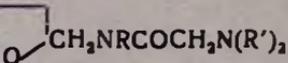


| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C | Давление, мм | d_4^{20} | n_D^{20} | |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------|--------------|------------|------------|---|
| CH ₃ | CH ₃ | 80,2 | 184—185 | 5 | 1,0935 | 1,5362 | 7 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 78,7 | 190—192 | 1 | 1,0691 | 1,5280 | 7 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 73,1 | 190—192 | 5 | 1,0730 | 1,5298 | 7 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 74,5 | 194—195 | 1 | 1,0554 | 1,5240 | 8 |



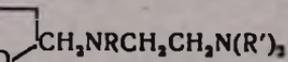
| R | R' | Выход, % | Т. кип., °C | Давление, мм | d_4^{20} | n_D^{20} | MR _D | |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------|--------------|------------|------------|-----------------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено |
| CH ₃ | CH ₃ | 61,3 | 147—148 | 5 | 1,0011 | 1,5192 | 71,08 | 70,57 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 57,1 | 159—161 | 5 | 0,9920 | 1,5160 | 79,89 | 79,80 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 62,7 | 148—151 | 5 | 0,9954 | 1,5177 | 75,55 | 75,19 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 59,1 | 162—163 | 5 | 0,9796 | 1,5130 | 84,81 | 84,43 |

Таблица 2



| MR _D | | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | |
|-----------------|-----------|---|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| найдено | вычислено | | С | | Н | | N | |
| | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| 0,84 | 70,58 | C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ | 67,75 | 67,71 | 7,98 | 8,15 | 11,60 | 11,28 |
| 9,60 | 79,82 | C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ | 69,82 | 69,52 | 8,92 | 8,71 | 10,42 | 10,13 |
| 5,51 | 75,20 | C ₁₅ H ₂₃ N ₂ O ₂ | 68,73 | 68,67 | 8,63 | 8,45 | 10,74 | 10,67 |
| 4,19 | 84,43 | C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₂ | 70,16 | 70,30 | 8,81 | 9,02 | 9,42 | 9,64 |

Таблица 3



| Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | Т. пл. солей, °С | |
|--|----------------|-----------|---------|-----------|-----------|---------|------------------|-----------|
| | С | | Н | | N | | Подметилат | Подэтилат |
| | найдено | вычислено | найдено | вычислено | вычислено | найдено | | |
| C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O | 72,01 | 71,75 | 9,71 | 9,46 | 11,76 | 11,95 | 212—213 | 190—191 |
| C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O | 73,23 | 73,27 | 9,78 | 9,98 | 10,97 | 10,67 | 194—195 | — |
| C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O | 72,21 | 72,53 | 9,58 | 9,74 | 11,43 | 11,27 | 205—206 | 214—215 |
| C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O | 73,57 | 73,86 | 10,46 | 10,21 | 10,31 | 10,13 | 164—165 | 180—181 |

бензола нагревают в запаянной трубке на водяной бане в течение 17—20 часов. Содержимое трубки обрабатывают 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Бензолный слой отделяют от водного, последний обрабатывают раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

N,N-2,3-Дигидробензофурфурилалкил-N',N'-диалкилэтилендиамины. К раствору 0,1 моля алюмогидрида лития в 150 мл эфира при перемешивании прибавляют 0,05 моля 2,3-дигидробензофурфурилалкиламида диалкиламиноуксусной кислоты в 50 мл сухого эфира. Нагревают на водяной бане в течение 10—12 часов. Затем при охлаждении колбы водой прибавляют 30 мл воды. Отфильтровывают осадок, промывают эфиром, эфирные фильтраты высушивают над сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Йодметилаты и йодэтилаты получены аналогично йодметилатам и йодэтилатам *N,N*-бензофурфурилалкил-*N',N'*-диалкилполиметиленаминам.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՆՓՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XII. ՄԻ ՔԱՆԻ ԲԵՆԶՈՆՓՈՒՐՖՈՒՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ *N,N-2,3*-ԴԻԶԻԴՐՈՐԲԵՆԶՈՆՓՈՒՐՖՈՒՐԻԼ-*N',N'*-ԴԻԱԿԻԼՊՈԼԻՄԵՏԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ, Մ. Զ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆԶԱՆՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ելնելով առաջնորդում սինթեզած ոչ սիմետրիկ պոլիմեթիլենդիամինների ֆարմակալոգիական հատկություններից, նպատակահարմար գտանք սինթեզել նաև 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլակիլ ուղիղակի կարճակող ոչ սիմետրիկ պոլիմեթիլենդիամիններ, ինչպես նաև պրոպիլ, իզոպրոպիլ, բուտիլ ուղիղակիներով բենզոֆուրֆուրիլակիլամիններ:

Վերջիններիս սինթեզը իրականացրել ենք բենզոֆուրան-2-կարբոնաթթվի տեղակալված ամիդները լիթիումի ալյումահիդրիդով վերականգնելով: Ստացված բենզոֆուրֆուրիլակիլամինները դիակիլամինալիլբրոմիդների քլորհիդրատների հետ 140—150°-ում փոխազդելով սինթեզել ենք ոչ սիմետրիկ պոլիմեթիլենդիամիններ:

Դիակիլամինաքացախաթթուների 2,3-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլակիլամիդները վերականգնել ենք լիթիումի ալյումահիդրիդով և ստացել *N,N-2,3*-դիհիդրոբենզոֆուրֆուրիլակիլ-*N',N'*-դիակիլպոլիմեթիլենդիամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 55, 365 (1960); 15, 85 (1962).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

VI. СИНТЕЗ 2-(4-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-4,5,6-ТРИХЛОР- И -4,5,6-ТРИАМИНОПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и Л. В. ХАЖАКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

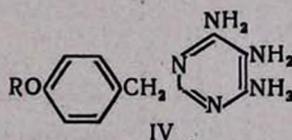
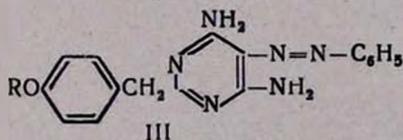
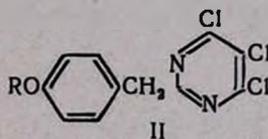
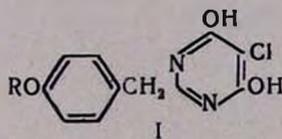
Поступило 22 VII 1968

С целью испытания канцеролитических свойств взаимодействием хлоргидратов амидинов 4-алкоксифенилуксусных кислот с хлормалоновым эфиром и азофенилмалонитрилом синтезирован ряд 4,6-диокси-5-хлор- и 4,6-диамино-5-азофенилпиримидинов, содержащих во втором положении 4-алкоксибензильные радикалы.

Нагреванием 4,6-диокси-5-хлорпиримидинов с хлорокисью фосфора в присутствии диметиланилина синтезированы 2-(4-алкоксибензил)-4,5,6-трихлорпиримидины. Гидрированием 4,6-диамино-5-азофенилпиримидины превращены в 2-(4-алкоксибензил)-4,5,6-триаминопиримидины.

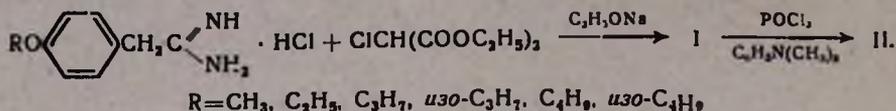
Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 6.

В настоящем сообщении описывается синтез пиримидинов структуры I—IV, отличающихся от ранее полученных [1, 2, 3] наличием в 5-положении пиримидинового ядра хлора, амино- и азофенильной групп.



Они представляют интерес для испытания их биологических, в частности, противоопухолевых свойств и являются исходными веществами для синтеза других производных пиримидина и пурина.

Соединения I получены взаимодействием гидрохлоридов 4-алкоксифенилацетамидинов с хлормалоновым эфиром [4] в присутствии этилата натрия. Полученные 4,6-диокси-5-хлор-2-(4-алкоксибензил)-пиримидины представляют собой светло-желтые кристаллические вещества, плавящиеся с разложением; они превращены в соответствующие 4,5,6-трихлорпиримидины действием свежеперегнанной хлорокиси фосфора в присутствии диметиланилина.



Строение соединений I и II вытекает из пути синтеза и подтверждается их ИК спектрами поглощения. В спектрах соединений I и II отмечаются общие характеристические частоты пиримидинового кольца 1570 и 1650 см^{-1} (взаимодействие двойных связей), бензольное кольцо характеризуется поглощением 1610 см^{-1} (колебание скелета), 3050 см^{-1} деформационное колебание C—H ароматического ядра. Алкоксильная группа имеет поглощение в области 1250 см^{-1} . Метиленовая группа — 1370 ± 5 см^{-1} (симметричные деформационные колебания) и 1480 ± 5 см^{-1} (несимметричные деформационные колебания). Кроме того, в ИК спектрах отдельных соединений наблюдаются следующие поглощения: для соединений I имеем 790 см^{-1} (поглощение связи C—Cl) и 3450 см^{-1} для связи OH (широкое и сильное поглощение); для соединений II поглощение C—Cl связи такое, что и в соединениях I.

Спектр 2-(4-этоксифенил)-4,5,6-трихлорпиримидина приведен на рисунке.

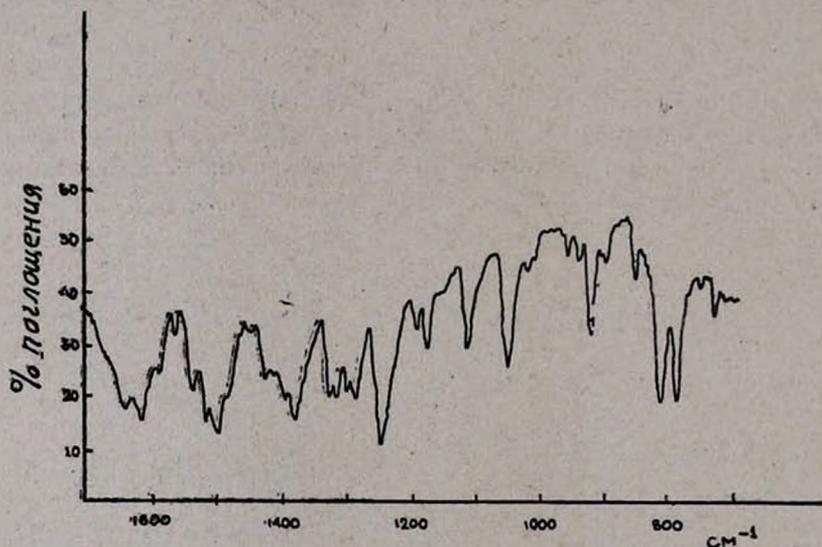
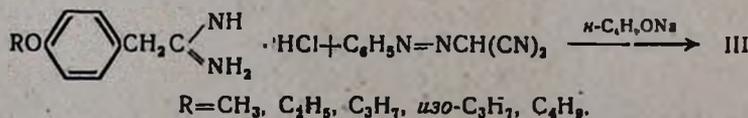


Рис. 1.

Взаимодействие хлоридов 4-алкоксифенилацетамидинов с азофенилмалонитрилом [5] в присутствии бутилата привело к соединениям III.



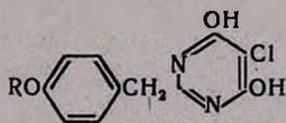
Аналогичную реакцию на примере формамидина и азофенилмалонитрила в присутствии этилата натрия впервые провел Тодд (6). Впоследствии Кавальери, Тинкер и Бендич [5], исследуя эту реакцию, показали, что при использовании бутилата натрия выход наилучший. В наших опытах также были получены хорошие результаты при использовании бутилата натрия.

Синтезированные 2-(4-алкоксибензил)-5-азофенил-4,6-диаминопиримидины — желтые кристаллические вещества, плавящиеся с разложением. Они нерастворимы в органических растворителях. Восстановление подобных соединений, по литературным данным [5], проводится цинковой пылью и серной кислотой в смеси воды и этилцелозольва. Вследствие нерастворимости соединений III в указанной смеси нам не удалось восстановить их этим методом. Неудачной оказалась также попытка гидрирования их с палладиевым катализатором при комнатной температуре в среде абсолютного этанола. Удовлетворительные результаты получились при восстановлении III цинковой пылью и серной кислотой в среде диметилформаида; выход составлял 30—35%.

Экспериментальная часть

2-(4-Алкоксибензил)-4,6-диокси-5-хлорпиримидины. Смесь 0,1 моля хлоргидрата 4-алкоксифенилацетида, 0,1 моля хлормалонного эфира и этилата натрия, приготовленного из 6,9 г (0,3 г-ат) натрия в 100 мл абсолютного этанола, при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. После охлаждения отфильтровывают выпавший осадок натриевой соли диоксипиримидина, растворяют в 100 мл воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100° (табл. 1).

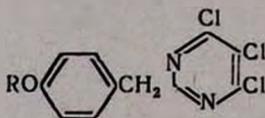
Таблица 1



| R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------|------------|---|----------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | | | | С | | Н | | N | | Cl | |
| | | | | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| CH ₃ | 76,2 | 277—278 | C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ O ₃ | 54,16 | 54,04 | 4,21 | 4,15 | 10,35 | 10,50 | 13,61 | 13,29 |
| C ₂ H ₅ | 75,4 | 270—271 | C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂ O ₃ | 55,90 | 55,62 | 4,28 | 4,66 | 9,87 | 9,98 | 12,64 | 12,63 |
| C ₃ H ₇ | 72,8 | 268—269 | C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ | 57,24 | 57,05 | 5,07 | 5,12 | 9,40 | 9,50 | 11,93 | 12,02 |
| изо-C ₃ H ₇ | 74,1 | 274—275 | C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ | 56,91 | 57,05 | 5,37 | 5,12 | 9,75 | 9,50 | 11,82 | 12,02 |
| C ₄ H ₉ | 72,4 | 272—273 | C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ | 58,59 | 58,34 | 5,80 | 5,54 | 8,78 | 9,07 | 11,07 | 11,48 |
| изо-C ₄ H ₉ | 74,0 | 245—246 | C ₁₅ H ₁₇ ClN ₂ O ₃ | 58,47 | 58,31 | 5,88 | 5,54 | 9,15 | 9,07 | 11,25 | 11,48 |

2-(4-Алкоксибензил)-4,5,6-трихлорпиримидины. Смесь 0,04 моля 2-(4-алкоксибензил)-4,6-диокси-5-хлорпиримидина, 60,8 г (0,4 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 12 мл диметиланилина нагревают на водяной бане до растворения (около 3-х часов). Отгоняют избыток хлорокиси фосфора, добавляют ледяную воду, экстрагируют бензолом и высушивают безводным сернокислым натрием. После удаления бензола остаток закристаллизовывается (за исключением 2-(4-изо-пропоксибензил)-4,5,6-трихлорпиримидина, который представляет собой жидкость с температурой кипения 199—200°/1 мм) (табл. 2).

Таблица 2



| R | Выход, % | Т. пл., °С | Молекулярная формула | А н а л и з, % | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------|------------|--|----------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | | | | С | | Н | | N | | Cl | |
| | | | | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено | найде-но | вычис-лено |
| CH ₃ | 76,5 | 95—96 | C ₁₂ H ₉ Cl ₃ N ₂ O | 47,51 | 47,47 | 2,79 | 2,98 | 8,95 | 9,22 | 35,23 | 35,03 |
| C ₂ H ₅ | 78,3 | 97—98 | C ₁₃ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O | 48,93 | 49,16 | 3,31 | 3,49 | 8,67 | 8,82 | 33,69 | 33,48 |
| C ₃ H ₇ | 74,5 | 96—97 | C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O | 51,03 | 50,70 | 4,07 | 3,95 | 8,36 | 8,44 | 32,21 | 32,07 |
| изо-C ₃ H ₇ * | 75,1 | — | C ₁₄ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O | 50,22 | 50,70 | 3,89 | 3,95 | 8,71 | 8,44 | 31,96 | 32,07 |
| C ₄ H ₉ | 76,3 | 90—91 | C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O | 52,49 | 52,12 | 4,60 | 4,37 | 7,90 | 8,10 | 30,50 | 30,76 |
| изо-C ₄ H ₉ | 75,4 | 88—89 | C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O | 52,15 | 52,12 | 4,52 | 4,37 | 8,33 | 8,10 | 30,31 | 30,76 |

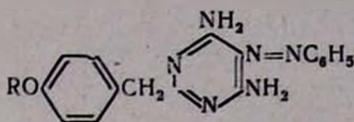
* Температура кипения 199—200°/1 мм.

2-(4-Алкоксибензил)-5-азофенил-4,6-диаминопиримидины. Смесь 0,11 моля гидрохлорида 4-алкоксифенилацетамида, 0,118 моля фенилазозомалонитрила и бутилата натрия, приготовленного из 2,99 г (0,13 г-ат) натрия и 150 мл сухого бутанола, при перемешивании кипятят на воздушной бане в течение 5—6 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сначала водой, затем спиртом и сушат (табл. 3).

2-(4-Метоксибензил)-4,5,6-триаминопиримидин сульфат. К смеси 13,4 г (0,04 моля) 2-(4-метоксибензил)-5-азофенил-4,6-диаминопиримидина и 50 мл диметилформамида при перемешивании добавляют в течение 10 минут 50 мл 98% серной кислоты; при этом температура поднимается до 100—120°. К горячему раствору добавляют 7,8 г (0,06 г-ат) цинковой пыли и после 3-х часового перемешивания оставляют на ночь. Раствор фильтруют, промывают 30 мл горячей серной кислоты, к фильтрату добавляют 100 мл воды и оставляют в холодильном шкафу в течение 5—6 часов. Выпавшие кристаллы сульфата 2-(4-метоксибензил)-4,5,6-триаминопиримидина отсасывают, промывают водой и сушат. Выход составляет 33,2%, т. пл. 290—291°.

Найдено %: С 42,56; Н 5,12; N 21,01; S 9,36. C₁₂H₁₁N₃O₃S. Вычислено %: С 41,97; Н 4,99; N 20,38; S 9,34.

Таблица 3



| R | Выход, % | Т. пл., °С | 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 | 58,2 | 301—302 | C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O | 64,36 | 64,65 | 5,30 | 5,42 | 24,95 | 25,13 |
| C ₂ H ₅ | 60,3 | 228—229 | C ₁₉ H ₂₀ N ₆ O | 65,70 | 65,50 | 5,55 | 5,78 | 24,31 | 24,12 |
| C ₃ H ₇ | 62,5 | 236—237 | C ₂₀ H ₂₂ N ₆ O | 66,33 | 66,27 | 6,13 | 6,11 | 22,97 | 23,18 |
| изо-C ₃ H ₇ | 65,0 | 192—193 | C ₂₀ H ₂₂ N ₆ O | 65,98 | 66,27 | 5,85 | 6,11 | 23,43 | 23,18 |
| C ₄ H ₉ | 63,7 | 181—182 | C ₂₁ H ₂₄ N ₆ O | 67,21 | 66,99 | 6,57 | 6,42 | 22,25 | 22,32 |

2-(4-Этоксibenзил)-4,5,6-триаминопиримидин сульфат получен аналогичным образом из 6,97 г (0,02 моля) 2-(4-этоксibenзил)-5-азо-фенил-4,6-диаминопиримидина, 3,9 г (0,03 г-ат) цинковой пыли и 25 мл 98%-ной серной кислоты в среде 25 мл диметилформамида. Выход 35,5%, т. пл. 280—281°. Найдено %: С 43,62; Н 5,62; N 20,02; S 8,66. C₁₃H₁₃N₃O₃S. Вычислено %: С 43,69; Н 5,36; N 19,59; S 8,97.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԿՆԵՐ

VI. 2-(4-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-4,5,6-ՏՐԻԱՄԻՆՈՐ- և 4,5,6-ՏՐԻԱՄԻՆԱԳԻՐԻՄԻԴԻՆԵՆԵՐԻ ՍԵՆՔԵԶ

2. Ա. ՉԱՐՈՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ ԵՎ Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Քլորմալոնաթթվի էսթերի և ազոֆենիլմալոնանիտրիլի հետ 4-ալկոքսիֆենիլքաջախաթթուների ամիդինների քլորհիդրատների փոխազդամբ սինթեզված են երկրորդ դիրքում 4-ալկոքսիբենզիլային ռադիկալներ պարունակող մի շարք 4,6-դիօքսի-5-քլոր և 4,6-դիամինա-5-ազոֆենիլպիրիմիդիններ:

4,6-Դիօքսի-5-քլորպիրիմիդինները դիմեթիլանիլինի ներկայությամբ ֆոսֆորի օքսիքլորիդի հետ տաքացնելով սինթեզված են 2-(4-ալկոքսիբենզիլ)-4,5,6-տրիքլորպիրիմիդիններ: 4,6-Դիամինա-5-ազոֆենիլպիրիմիդինների հիդրոմամբ ստացված են 2-(4-ալկոքսիբենզիլ) -4,5,6-տրիամինապիրիմիդիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 868 (1968).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969).
4. А. К. Macbeth, J. Chem. Soc., 121, 1116 (1922).
5. L. F. Cavalleri, J. F. Tinker, A. Bendich, J. Am. Chem. Soc., 71, 533 (1949).
6. J. Baddiley, B. Lythgoe, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1943, 386.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.046.4+691.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ОБЖИГА ТОНКОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Х. О. ГЕВОРКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 III 1968

Выполнено экспериментальное исследование обжига тонкокерамических материалов. Испытанием обожженных при разных температурах (950—1350°C) образцов построены кривые спекания.

Микроскопическим и рентгенографическим исследованием установлены основные фазовые изменения при обжиге составов, содержащих каолин, кварц и полевошпат. Конечный продукт обжига—фарфор—имеет сложную микроструктуру, основными элементами которой являются—муллит первичный и вторичный, остаточный кварц, стекло полевошпатовое и кремнезем—полевошпатовое, а также в небольшом количестве метакристаллит.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 3.

Физико-химические процессы обжига фарфора и других тонкокерамических материалов были предметом многих исследований [1]. Тем не менее эти процессы еще не получили четкого толкования. Все еще нет общепринятой теории процессов обжига. Такая теория необходима для рационального управления производственным обжигом и получения высококачественных изделий.

Важнейшие тонкокерамические массы содержат смеси каолина, кварца и полевого шпата, которые и являются предметом данного исследования.

В качестве исходного сырья для приготовления опытных керамических масс были применены просяновский каолин, чупинский полевой шпат и образец жильного кварца (табл. 1).

Таблица 1

| Компоненты массы | Содержание окислов, % | | | | | | | п. п. п. |
|---------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|----------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | |
| Каолин | 46,69 | 37,42 | 0,44 | 0,79 | 0,55 | 0,12 | 0,80 | 13,35 |
| Кварц | 99,1 | 0,28 | 0,13 | 0,09 | 0,20 | — | — | — |
| Полевой шпат | 64,74 | 19,10 | 0,10 | 0,19 | 0,17 | 2,44 | 12,51 | 0,71 |

В таблице 2 приведены составы изучаемых масс.

Таблица 2

| № массы | Содержание компонентов, % | | |
|---------|---------------------------|-------|-----------------|
| | каолин (прокаленный) | кварц | полевой шпат |
| 70 | 60 | 40 | 0 |
| 71 | 54 | 36 | 10 |
| 72 | 48 | 32 | 20 |
| 73 | 42 | 28 | 30 |
| 74 | 36 | 24 | 40 |
| 76 | 24 | 16 | 60 |

Рассматриваемые трехкомпонентные смеси каолина, кварца и полевого шпата входят в тройную систему $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$.

Изучаемые нами составы подобраны таким образом, что на диаграмме состояния они располагаются на прямой, соединяющей точки 100% $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ и 100% массы 70 (содержащей 60% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и 40% SiO_2): для этого разреза на рисунке 1 приведена диаграмма изменения фазовых составов изучаемых масс, построенная на основании диаграммы равновесия системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ [2]. Возможности использования данных диаграммы равновесия для процессов производственного обжига весьма ограничиваются, так как в последних не достигается равновесного состояния и продукты керамического обжига получают преимущественно в метастабильном состоянии. Тем не менее, при изучении производственного процесса положительное значение соответствующей диаграммы состояния заключается в том, что она определяет последовательность выделения кристаллических фаз, а также то предельное состояние, к которому стремится система; этим определяется направление физико-химических процессов заводского обжига.

Изучаемые массы были приготовлены отдельным помолом исходных материалов до остатка на сите 10000 отв./см² не более 2% с последующим их перемешиванием в фарфоровой мельнице. Образцы (10,0 × 1,0 × 0,5 см) были изготовлены полусухим прессованием на гидравлическом прессе под давлением 200 кг/см², при влажности 10% и обжигались в лабораторной печи при 950, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250, 1300 и 1350° со скоростью нагрева 3° в минуту и выдержке 150 минут. На рисунке 2 приведены результаты испытания обожженных образцов (объемный вес, истинная пористость, удельный вес и общая усадка). Для тех же образцов определяли фазовые составы как микроскопическим описанием прозрачных шлифов с помощью поляризационного микроскопа, так и способом рентгеноструктурного анализа применением камеры типа „ВНИИО-К-4“ и облучением ортофокусной трубкой „ВНИИО-Т 4“ [3].

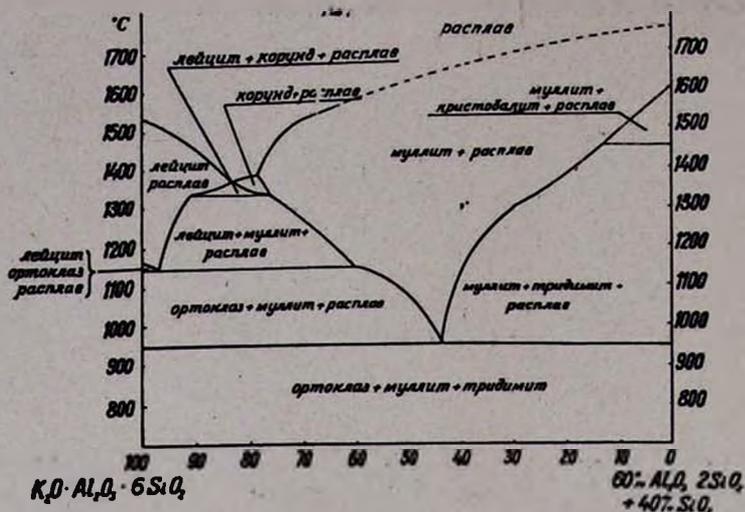


Рис. 1. Диаграмма фазовых изменений изучаемых масс.

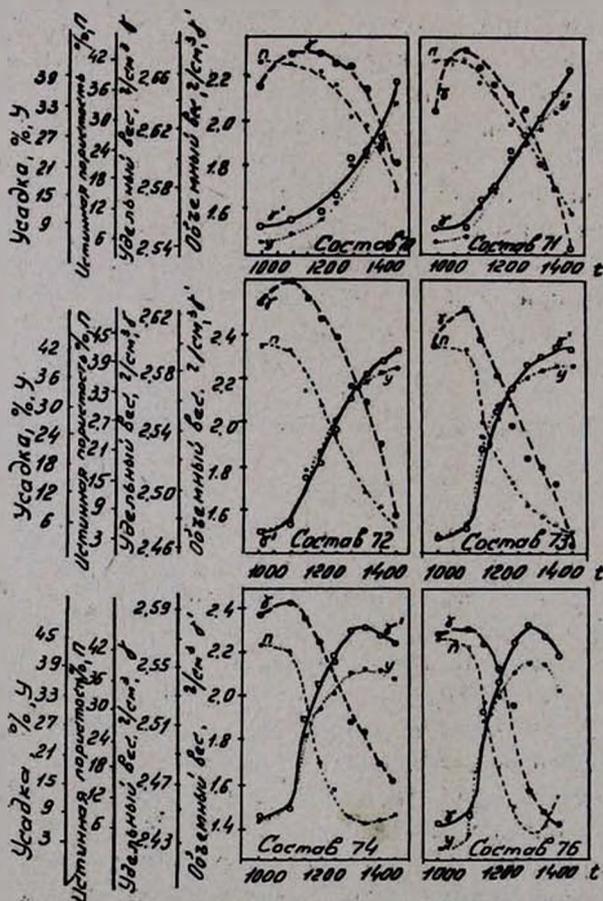


Рис. 2. Зависимость керамических свойств от температуры обжига.

В таблице 3 приведены фазовые составы обожженных образцов, определенные с помощью соответствующих рентгенограмм, вычислением межплоскостных расстояний и визуальным определением интенсивности линий на рентгенограммах по 10-балльной системе.

Таблица 3

| № массы | Температура обжига, °С | | |
|---|--|--|-------------------------------|
| | 1050 | 1150 | 1250 |
| 70 (без полевого шпата) | Кварц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Муллит Кварц | Муллит Кварц Кристаллит |
| 72, 73, 74 (содержащие полевой шпат) | Кварц; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Измененный полевой шпат | Муллит Кварц Измененный полевой шпат | Муллит Кварц Кристаллит |

На основании данных физико-механических испытаний обожженных образцов, а также их рентгенографического и микроскопического изучения можно сделать следующие выводы о физико-химических процессах обжига составов, содержащих каолин, кварц и полевой шпат:

1) Интенсивное уплотнение масс начинается с 1150° , что соответствует плавлению полевого шпата и нарастанию количества жидкой фазы.

2) Увеличение содержания полевого шпата в массе способствует снижению температурной области спекания (табл. 4).

Таблица 4

| Содержание п. шпата, % | до 20 | 20—30 | 30—40 | 40—60 |
|------------------------------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| Температурная область спекания, °С | >1350 | 1300—1400 | 1250—1370 | 1200—1330 |

3) Для составов, содержащих 30% и более полевого шпата, на кривых спекания имеется точка максимального уплотнения, после которой с повышением температуры обжига объемный вес снижается, а пористость увеличивается; последнее связано с явлением вторичного порообразования и развитием стекловидной фазы. В соответствующих шлифах микроскопически наблюдается интенсивное развитие пор сферической формы. Это вторичное порообразование обусловлено расширением газовых включений и пластической деформацией вязкого расплава.

4) Перечисленные изменения обусловлены следующими физико-химическими процессами, которые происходят при обжиге тонко-керамических материалов:

а) В начальной стадии обжига до 1100° преобладают твердофазовые процессы, важнейшими из которых являются изменения каолинита при нагревании; продуктами этих процессов являются первичный муллит, аморфный кремнезем, кварц и слабоизмененный полевой шпат с признаками оплавления зерен.

б) В области $1100-1150^{\circ}$ образуется жидкая фаза в результате плавления полевого шпата. Жидкостное сцепление кристаллических зерен обуславливает интенсивное спекание—рост механической прочности и плотности материала.

в) По мере повышения температуры от 1150 до 1250° ускоряется взаимодействие жидкой фазы с кристаллическими зернами (кварц и муллит). Происходит почти полное остеклование полевого шпата и периферическое оплавление зерен кварца. Кроме полевошпатового стекла образуется также стекло сложного состава преимущественно кремнезем — полевошпатовое.

г) В области $1250-1350^{\circ}$ происходят основные процессы фарфорообразования в результате интенсивного взаимодействия фаз. Растет количество неоднородного кремнезем—полевошпатового стекла переменного состава. В некоторых участках микроструктуры стекло переплетается кристалликами игловидного муллита. В этот же период происходят сравнительно медленные полиморфные превращения кварца. Угловатые зерна кварца окружены каемкой метастабильного кристобалита. Наблюдаются также поры сферической формы, связанные с процессами вторичного порообразования.

д) Выше 1350° , в конечной стадии обжига происходят диффузионные процессы, обусловленные микрогетерогенностью массы и разностью концентраций в пределах каждого микроучастка. В результате кристаллические новообразования распределяются более равномерно, стеклофаза гомогенизируется, что способствует улучшению качества изделий.

5) При чрезмерном повышении температуры, особенно выше 1350° , увеличивается количество замкнутых пор сферической формы. Соответствующие кривые спекания (рис. 2) показывают, что рост размера сферических пор и увеличение их количества очень ускоряются в температурной области после точки перегиба на кривой спекания, а следовательно, это явление может быть объяснено процессом вторичного порообразования в стадии „пережога“ изделий.

6) Конечный продукт обжига — фарфор имеет сложную микроструктуру, основными элементами которой являются — муллит первичный и вторичный (игловидный), остаточный кварц, стекло полевошпатовое и кремнезем — полевошпатовое, а также в небольшом количестве метакристобалит.

ՆՈՒՐՐ ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԹՐԾՄԱՆ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Խ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարված է նուրբ կերամիկական նյութերի թրծման փորձնական ուսումնասիրություն: Տարբեր ջերմաստիճաններում 950—1350° C թրծված նրմուշների փորձարկման եղանակով կառուցված են նրանց մասնակի հալման կորերը: Միկրոսկոպիական և ռենտգենագրաֆիական հետազոտությամբ որոշված են այն ֆազային փոփոխությունները, որոնք կատարվում են կաուլինի, քվարցի և դաշտային սպաթի խառնուրդների թրծման ժամանակ: Բարձր ջերմաստիճանների տիրույթում ստացված նուրբ կերամիկական նյութերը պարունակում են մուլիտ, մնացորդային քվարց, դաշտասպաթային և սիլիկահող-դաշտասպաթային ապակի և համեմատաբար փոքր քանակով՝ մեթակրիստոթալիտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. П. Будников, Х. О. Геворкян, ЖПХ, 2, 125 (1951).
2. В. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, Москва, 1962, стр. 474.
3. И. Е. Дудаевский, Ф. И. Чуприкин, Зав. лаб., 8, 23 (1950).

ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА—НАИРИТА МОДИФИКАЦИЕЙ ЕГО НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ И СКИ-3

Р. А. МКРТЧЯН, **Р. А. МЕЛИКЯН**, Х. С. ХАЙКИНА и А. М. МЕЛИКЯН

Центральная лаборатория Ереванского химкомбината им. С. М. Кирова

Поступило 6 VII 1967

Исследованы модификации хлоропренового каучука — наирита серного регулирования с натуральным каучуком и синтетическим изопреновым каучуком СКИ-3.

Совмещение наирита с указанными каучуками приводит к получению резины с повышенной морозостойкостью, сохраняющейся даже после теплового старения (в отличие от резины, содержащих пластификатор, в частности, дибутилсебацнат).

Рис. 4, табл. 5.

Благодаря ряду ценных свойств полихлоропреновый каучук — наирит применяется для изготовления изделий, к которым предъявляются требования по озono-, бензомасло-, атмосферо- и огнестойкости, высоким физико-механическим показателям и др.

Единственным недостатком, ограничивающим применение наирита в изделиях, работающих в условиях низких температур, является его малая морозостойкость. Изделия на основе наирита практически теряют свою работоспособность при -35° .

Одним из распространенных способов повышения морозостойкости наирита является введение в резиновые смеси на его основе пластификаторов типа сложных эфиров органических и неорганических кислот. К применяемым в настоящее время пластификаторам относятся дибутилсебацнат, дибутилфталат, трикрезилфосфат и др. Способ повышения морозостойкости наирита введением в него указанных пластификаторов имеет ряд недостатков. Например, для достижения температуры хрупкости вулканизата стандартной резиновой смеси на основе наирита до -56° необходимо введение 20 в. ч. дибутилсебацната (ДБС) на 100 в. ч. каучука. Это количество пластификатора резко снижает физико-механические показатели вулканизатов; кроме того, после теплового старения температура хрупкости вулканизата с ДБС почти не отличается от температуры хрупкости "чистого" наирита вследствие миграции пластификатора. В настоящее время пластификаторы, в частности ДБС, довольно дороги и дефицитны, что также ограничивает их применение.

Целью нашей работы было изыскание возможностей повышения морозостойкости наирита и вулканизатов на его основе путем совмещения с каучуками, имеющими относительно высокую или высокую морозостойкость. Ввиду ожидаемого ухудшения свойств полихлоропрена, вызываемого разбавлением его этими каучуками, дозировка вторых каучуков составляла не более 30%.

Исследовались композиции наирита серного регулирования с натуральным каучуком (НК) и СКИ-3 (синтетический изопреновый каучук).

чук). Смеси составлялись в соотношениях наирит:второй каучук 80:20 и 70:30. Для наирита и НК нами взяты также и соотношения 50:50 и 30:70, соответственно. Композиции наирита с этими каучуками готовились на лабораторных вальцах 160×320 мм с фрикцией 1,28, при зазоре валков 0,5 мм и температуре валков 25—30°.

Если смешиваемый каучук оказывался недостаточно пластичным, его подвергали предварительной пластификации в течение 5—7 минут.

Помимо стандартной смеси принятой для серийного наирита, изготовлялись сажевые смеси с целью изучения показателей наполненных смесей. В качестве наполнителей применялись газовая и ламповая сажи.

Был принят следующий рецепт и порядок смешения.

Таблица 1

| Наименование ингредиентов | Количество, в. ч. | Время задачи на вальцы, мин. |
|---------------------------|-------------------|------------------------------|
| Наирит | 80 или 70 | 0 |
| Второй каучук | 20 или 30 | 2 |
| Окись магния | 7 | 6 |
| Окись цинка | 5 | 11 |
| Снятие с вальцов | | 15 |

Таблица 2

| Наименование ингредиентов | Количество, в. ч. | Время задачи на вальцы, мин. |
|---------------------------|-------------------|------------------------------|
| Наирит | 80 или 70 | 0 |
| Второй каучук | 20 или 30 | 2 |
| Окись магния | 7 | 6 |
| Сажа ламповая или газовая | 33 | 7 |
| Окись цинка | 5 | 11 |
| Снятие с вальцов | | 15 |

Для сопоставления приготовлены также стандартная и наполненные смеси наирита с пластификатором — дибутилсебацнатом и без пластификатора.

Во всех случаях определялись: а) пластичность смесей (по Карреру); б) пластичность смесей после прогрева в течение 50 минут при 100° (склонность к подвулканизации); в) склонность в кристаллизации; г) физико-механические показатели вулканизатов до и после теплового старения; д) набухаемость вулканизатов в машинном масле и в смеси бензин—бензол (3:1); е) температура хрупкости до и после теплового старения вулканизатов.

Данные представлены в таблицах 3, 4, 5 и на рис. 1, 2, 3; 4.

Совмещение наирита с натуральным каучуком и СКИ-3 на вальцах проходит без затруднений, смеси быстро пластицируются и легко обрабатываются, пластичность стандартных смесей повышается.

Склонность к подвулканизации незначительна, а с газовой сажой, как и для наирита (табл. 3), выше допущенных пределов.

Отмечается понижение сопротивления разрыву вулканизатов не-наполненных смесей и повышение этого показателя наполненных смесей для вулканизатов с газовой сажой.

Таблица 3

Свойства резиновых смесей наирита

| Рецепт смеси | | Склонность к подвулканизации | Физико-механические показатели вулканизатов $t_{\text{вулк}} = 141 \pm 1^\circ$ | | | | | | | | | | | | Температура хрупкости вулканизата, $^\circ\text{C}$ | | | Набухаемость ($t = 22 \pm 2^\circ$), % | | | | | | | |
|--------------|---|------------------------------|---|--------------|---------------|--------------|---------------------|-------------|---------------------------------------|-------------------------------|----|---------|------|--|---|------------------|-------------------|--|------------------|-------------|---|--|----------------------------|------------------------|------------------|
| | | | до теплового старения | | | | | | после теплового старения, 120° | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | наирит | окись магния | сажа ламповая | сажа газовая | стеариновая кислота | окись цинка | дибутилсебацат | пластичность смеси по Картеру | | 15 мин. | | 30 мин. | | 45 мин. | | время старения, 120 ч. | | до старения | после старения $120^\circ, 72 \text{ ч.}$ | после старения $120^\circ, 120 \text{ ч.}$ | бензин:бензол = 3:1, 24 ч. | машинное масло, 172 ч. | |
| | | | | | | | | | | | | | | Пластичность смеси после прогрева $100^\circ, 50 \text{ мин.}$ | сопротивление разрыву кг/см^2 | относит. удл., % | остаточн. удл., % | сопротивление разрыву, кг/см^2 | относит. удл., % | | | | | | остаточ. удл., % |
| 100 | 7 | — | — | — | 5 | — | 0,72 | 0,71 | 180 | 950 | 16 | 220 | 930 | 14 | 255 | 910 | 12 | 130 | 400 | 4 | —39 | —35 | —35 | 55,0 | 2,3 |
| 100 | 7 | — | — | — | 5 | 20 | 0,74 | 0,76 | — | — | — | 140 | 1045 | 13 | 143 | 1015 | 12 | 102 | 613 | 12 | —56 | —43 | —40 | — | — |
| 100 | 7 | 30 | — | 2 | 5 | — | 0,70 | 0,65 | 126 | 600 | 20 | 130 | 530 | 16 | 120 | 450 | 12 | 105 | 175 | — | —37 | —34 | —34 | 40,5 | 2,04 |
| 100 | 7 | — | 30 | 2 | 5 | — | 0,69 | 0,56 | 205 | 570 | 20 | 203 | 480 | 16 | 218 | 530 | 12 | 122 | 115 | — | —37 | —34 | —30 | 40,5 | 2,17 |
| 100 | 7 | 30 | — | 2 | 5 | 10 | 0,75 | 0,71 | — | — | — | 124 | 705 | 12 | 125 | 670 | 12 | 132 | 300 | 8 | —46 | —41 | —39 | 47,2 | 17,2 |
| 100 | 7 | 30 | — | 2 | 5 | 20 | 0,73 | 0,72 | — | — | — | 119 | 680 | 12 | 121 | 660 | 12 | 132 | 306 | 8 | —55 | —42 | —40 | 47,1 | 11,9 |

Таблица 4

Свойства резиновых смесей наирита с НК

| Рецепт смеси | | | | | | | Склонность к подвулканизации | | Физико-механические показатели вулканизатов $t_{\text{вулк}} = 141 \pm 1^\circ$ | | | | | | | | | | | Температура хрупкости вулканизатов, $^\circ\text{C}$ | | | Набухлость ($t = 22 \pm 2^\circ$), % | | |
|--------------|--------------------|--------------|---------------|--------------|---------------------|-------------|-------------------------------|--|---|------------------|------------------|--|------------------|------------------|--|------------------|------------------|--|------------------|--|-------------|-----------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------|
| | | | | | | | | | до теплового старения | | | | | | после теплового старения | | | | | | | | | | |
| наирит | натуральный каучук | окись магния | сажа ламповая | сажа газовая | стеариновая кислота | окись цинка | пластичность смеси по Карреру | пластичность смеси после прогрева $100^\circ, 50$ мин. | 15 мин. | | | 30 мин. | | | 45 мин. | | | время старения, 120 ч. | | | до старения | после старения $120^\circ, 72$ ч. | после старения $120^\circ, 120$ ч. | бензин: бензол = 3:1, 24 ч. | машинное масло, 72 ч. |
| | | | | | | | | | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | остаточ. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | остаточ. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | остаточ. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | остаточ. удл., % | | | | | |
| 80 | 20 | 7 | — | — | — | 5 | 0,76 | 0,72 | — | — | — | 188 | 740 | 12 | 192 | 780 | 12 | 120 | 560 | 8 | —49 | —46 | —43 | 84 | 4,69 |
| 80 | 20 | 7 | — | 30 | 2 | 5 | 0,66 | 0,53 | 210 | 575 | 12 | 202 | 510 | 12 | 223 | 530 | 12 | 96 | 210 | 8 | —47 | —35 | —34 | 65 | 4,24 |
| 80 | 20 | 7 | 30 | — | 2 | 5 | 0,72 | 0,68 | 130 | 580 | 16 | 154 | 445 | 12 | 175 | 480 | 12 | 140 | 170 | 8 | —47 | —42 | —42 | 60 | 3,36 |
| 70 | 30 | 7 | — | — | — | 5 | 0,77 | 0,75 | — | — | — | 204 | 810 | 16 | 205 | 805 | 12 | 96 | 540 | 8 | —51 | —50 | —47 | 109 | 12 |
| 70 | 30 | 7 | — | 30 | 2 | 5 | 0,66 | 0,54 | 193 | 680 | 16 | 231 | 540 | 16 | 210 | 520 | 16 | 115 | 275 | 8 | —49 | —38,5 | —38 | 80 | 7,17 |
| 70 | 30 | 7 | 30 | — | 2 | 5 | 0,75 | 0,69 | 133 | 630 | 20 | 157 | 520 | 20 | 146 | 450 | 12 | 100 | 200 | 12 | —49 | —41 | —40 | 78 | 5,6 |

Свойства резиновых смесей наирита с СКИ-3

| Рецепт смеси | Склонность к подвуканизации | Физико-механические показатели вулканизатов $t_{вулк} = 141 \pm 1^\circ$ | | | | | | До тепловое старения | | | после теплового старения, 120° | | | Температура хрупкости вулканизатов, $^\circ\text{C}$ | | Набухание вулканизатов, % | | | | | | | | | | |
|---------------------|---|--|------------------|--|------------------|--|------------------|--|------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|------------------|--|------------------|---------------------------|----|-----|-----|---|---|-----|-----|-----|------|------|
| | | 15 мин. | | 30 мин. | | 45 мин. | | время старения, 120 ч. | | до старения | | после старения, 120° , 72 ч. | | после старения, 120° , 120 ч. | | | | | | | | | | | | |
| | | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | сопротив. разрыву, $\text{кг}/\text{см}^2$ | относит. удл., % | остаточ. удл., % | остаточ. удл., % | остаточ. удл., % | остаточ. удл., % | остаточ. удл., % | остаточ. удл., % | | | | | | | | | | | |
| наирит | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| СКИ-3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| окись магния | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| сажа ламповая | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| сажа газовая | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| стеариновая кислота | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| окись цинка | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | пластичность смеси по Карреру | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | пластичность смеси после прогрева 100° , 50 мин. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 80 | 20 | 7 | — | — | — | 5 | 0,76 | 0,74 | 152 | 817 | 12 | 158 | 767 | 12 | 188 | 896 | 12 | 131 | 503 | 8 | 8 | —47 | —43 | —38 | 93 | 8,4 |
| 80 | 20 | 7 | — | 30 | — | 5 | 0,64 | 0,54 | 213 | 600 | 20 | 220 | 545 | 16 | 215 | 550 | 12 | 141 | 163 | 8 | 8 | —46 | —36 | —33 | 64,5 | 6,5 |
| 80 | 20 | 7 | 30 | — | — | 5 | 0,73 | 0,68 | 143 | 537 | 16 | 146 | 560 | 16 | 155 | 560 | 12 | 125 | 295 | 8 | 8 | —45 | —40 | —38 | 69,5 | 6,0 |
| 20 | 30 | 7 | — | — | — | 5 | 0,78 | 0,75 | 151 | 870 | 12 | 178 | 833 | 12 | 180 | 860 | 12 | 120 | 597 | 8 | 8 | —50 | —45 | —44 | 120 | 13,1 |
| 70 | 30 | 7 | — | 30 | — | 5 | 0,66 | 0,50 | 180 | 600 | 12 | 194 | 526 | 12 | 177 | 483 | 12 | 115 | 140 | 8 | 8 | —49 | —34 | —34 | 82 | 11,4 |
| 70 | 30 | 7 | 30 | — | — | 5 | 0,75 | 0,70 | 145 | 550 | 12 | 130 | 530 | 8 | 130 | 536 | 8 | 105 | 205 | 8 | 8 | —49 | —37 | —37 | 82 | 11,1 |

Таблица 5

Известно, что введение 50—80 в. ч. на 100 в. ч. каучука газовой сажи понижает показатель прочности на разрыв вулканизатов на 10—15%, а ламповой сажи в таких же количествах—в 2 раза. Для натурального и почти всех синтетических каучуков как газовая, так и ламповая сажа являются усилителями, поэтому вулканизаты саженая-полненных смесей на основе комбинации полихлоропренового каучука с натуральным, СКИ-3 и др. имеют высокое сопротивление разрыву.

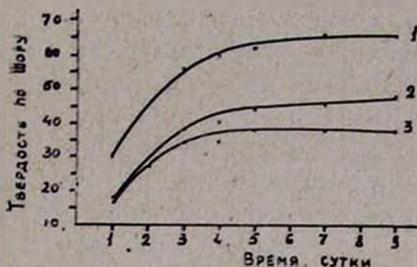


Рис. 1. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — ДБС. 1. Наирит, 2. Наирит — 10 в. ч. ДБС, 3. Наирит — 20 в. ч. ДБС.

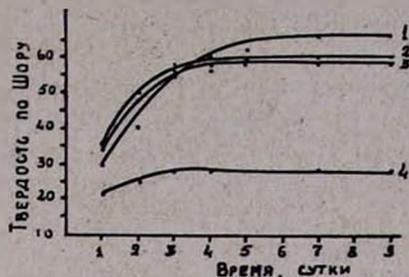


Рис. 2. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — НК. 1. Наирит, 2. Наирит — НК (80:20), 3. Наирит — НК (70:30), 4. Натуральный каучук (НК).

После теплового старения вулканизатов смесей наирита с указанными каучуками несколько улучшается показатель относительного удлинения при разрыве.

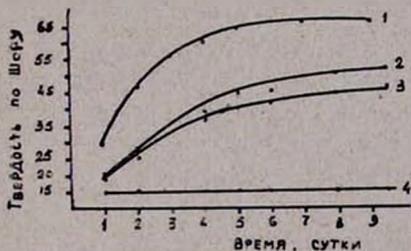


Рис. 3. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — СКИ-3. 1. Наирит, 2. Наирит — СКИ-3 (80:20), 3. Наирит — СКИ-3 (70:30), 4. СКИ-3.

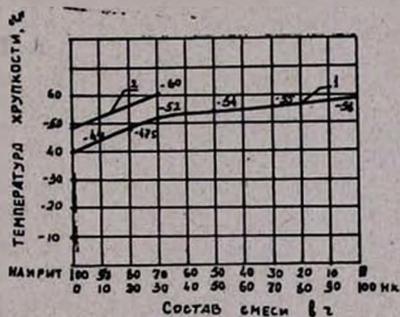


Рис. 4. Зависимость температуры хрупкости вулканизатов Наирит — НК от доли натурального каучука. 1. Наирит — НК, 2. Наирит — НК — 10 в. ч. ДБС.

С увеличением доли вводимых каучуков повышается набухаемость вулканизатов как ненаполненной, так и наполненной смесей, причем разница по набухаемости вулканизатов с ламповой и газовой сажой незначительна (табл. 3, 4, 5).

Склонность к кристаллизации сырых резиновых смесей композиции наирита как с натуральным каучуком, так и с СКИ-3 падает с увеличением доли второго каучука (рис. 1, 2, 3).

Наиболее интересным является факт повышения морозостойкости вулканизатов композиций наирита с данными каучуками. Как видно из рис. 4, зависимость температуры хрупкости вулканизатов смеси наирит—НК не аддитивна. Из таблиц 4 и 5 выявляется, что натуральный каучук и СКИ-3 одинаково повышает морозостойкость вулканизатов.

Морозостойкость ненаполненных смесей хорошо сохраняется при тепловом старении вулканизатов. Для наполненных смесей, несмотря на падение морозостойкости, этот показатель даже после старения выше, чем показатель морозостойкости вулканизатов наирита. Сравнив эти показатели с показателями вулканизатов наирита, содержащего ДБС, можно отметить преимущество способа повышения морозостойкости полихлоропренов путем введения изопреновых каучуков.

Оценивая все показатели, приведенные в данной статье, можно установить, что натуральный каучук и его синтетический аналог — СКИ-3 в смесях с наиритом проявляют себя одинаково.

**ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿ-ՆԱԻՐԻՏԻ ՅՐՏԱԴԻՄԱՑԿՈՒՆՈՒԹՅԱՆ
ԲԱՐՁՐԱՑՈՒՄԸ, ՆՐԱՆ ՁԵՎԱՓՈԽԵԼՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿԻ ԵՎ ՍԿԻ-3-Ի
ՀԵՏ ՀԱՄԱՏԵԳԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Ռ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ, **Ռ. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ**, Խ. Ս. ԽԱՅԿԻՆԱ ԵՎ Ա. Մ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հետազոտված է ծծմբային կարգավորիչով ստացված քլորապրենային կաուչուկ-նաիրիտի համատեղումը բնական կաուչուկի և ՍԿԻ-3-ի հետ:

Ցույց է տրված, որ բնական կաուչուկը և ՍԿԻ-3-ը լավ համատեղվում են նաիրիտի հետ: Նաիրիտի համատեղումը վերոհիշյալ կաուչուկների հետ հանգեցնում է ցրտադիմացկուն ռետինների ստացմանը, պահպանելով նույն հատկությունները (ցրտադիմացկունությունը) անգամ ջերմային ծերացումից հետո (հակառակ պլաստիֆիկատոր, մասնավորապես դիբուֆիլսերացինատ պարունակող ռետինների): Բնական կաուչուկը և ՍԿԻ-3-ը թե՛ նաիրիտային խառնուրդների, և թե՛ վուլկանիզատների մեջ, դրսևորվում են իրենց պրակտիկորեն միանման:

Обратная же величина степени полимеризации полученного поливинилацетата находится в прямолинейной зависимости от концентрации меркаптана в системе.

Экспериментальная часть

Исходный винилацетат—ректификат подвергали ректификации на лабораторной колонке высотой 1250 мм и диаметром 40 мм, заполненной стеклянными кольцами, с отбором фракции, кипящей в пределах 72,5—72,6°. Полимеризационная активность винилацетата определялась dilatометрическим методом и составляла 0,8 мм. В качестве эмульгатора использовали полученный бикарбонатным методом поливиниловый спирт с молекулярным весом 35600 и содержанием ацетатных групп 1%. Инициатором процесса полимеризации являлся персульфат аммония, регулятором рН среды — уксусная кислота.

Готовились смеси из винилацетата и 0,05—0,1% *трет*-додецилмеркаптана.

Образцы поливинилацетатной водной дисперсии получали эмульсионной полимеризацией винилацетата [5], поливиниловый спирт — алкоголизом водной дисперсии поливинилацетата в присутствии соляной кислоты [6]. Поливиниловый спирт осаждали из водного раствора метанолом и после двухкратного переосаждения подвергали его фракционированию методом дробного осаждения, применяя в качестве растворителя—осадителя систему вода—тетрагидрофуран. Фракционирование проводили при 25°.

Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрическим методом по формуле:

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,59$ для ПВА (в среде бензол—этиловый спирт 1 : 2); $K = 5,6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,65$ для ПВС (в воде).

Обсуждение результатов

При исследовании полимеризации винилацетата в присутствии *трет*-додецилмеркаптана выяснилось, что последний почти не оказывает воздействия на скорость процесса полимеризации.

Из полученных результатов, приведенных в таблице 1, видно, что несмотря на увеличение содержания *трет*-додецилмеркаптана в системе, продолжительность процесса полимеризации винилацетата составляет 5—6 часов. Однако, как это видно из кривых рисунка 1, по мере увеличения содержания *трет*-додецилмеркаптана в системе происходит уменьшение молекулярного веса поливинилацетата, а также полученного из него поливинилового спирта.

С целью выяснения характера изменения распределения молекулярных весов поливинилового спирта в зависимости от условий полимеризации винилацетата проводили фракционирование двух об-

разцов поливиниловых спиртов, полученных в результате полимеризации винилацетата без добавки и с добавкой регулятора.

Таблица 1

Влияние *трет*-додецилмеркаптана на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата

| К-во додецилмеркаптана (на мономер), % | Продолж. процесса, часы | Содержание мономера, % | Сухой остаток, % | Степень полимеризации ПВА |
|--|-------------------------|------------------------|------------------|---------------------------|
| 0 | 5 | 2,3 | 44,3 | 3280 |
| 0,05 | 5 | 1,2 | 46,5 | 2790 |
| 0,06 | 5 | 0,8 | 45,5 | 2700 |
| 0,07 | 6 | 1,0 | 47,4 | 2602 |
| 0,08 | 5,5 | 0,7 | 45,3 | 2070 |
| 0,09 | 6 | 0,8 | 46,1 | 1395 |
| 0,10 | 6,0 | 0,6 | 45,0 | 1395 |

В таблицах 2 и 3 приведены результаты фракционирования образцов поливинилового спирта.

Таблица 3

Результаты фракционирования поливинилового спирта (полученного из поливинилацетата, полимеризованного в присутствии 0,06% *трет*-додецилмеркаптана) дробным осаждением

| Фракции | Весовая доля | Интегральная весовая доля | $[\eta]$ | Молекулярный вес |
|---------|--------------|---------------------------|----------|------------------|
| 1 | 0,1420 | 1,0000 | 1,36 | 160000 |
| 2 | 0,1060 | 0,8580 | 1,20 | 130000 |
| 3 | 0,1910 | 0,7520 | 1,10 | 110500 |
| 4 | 0,2390 | 0,5610 | 0,62 | 78000 |
| 5 | 0,1420 | 0,3230 | 0,77 | 60300 |
| 6 | 0,1100 | 0,1810 | 0,58 | 45600 |
| 7 | 0,0710 | 0,0710 | 0,48 | 31600 |

Таблица 2

Результаты фракционирования поливинилового спирта дробным осаждением

| Фракции | Весовая доля | Интегральная весовая доля | $[\eta]$ | Молекулярный вес |
|---------|--------------|---------------------------|----------|------------------|
| 1 | 0,1112 | 1,0000 | 1,50 | 188500 |
| 2 | 0,1360 | 0,3888 | 1,30 | 155200 |
| 3 | 0,2381 | 0,7528 | 1,13 | 120000 |
| 4 | 0,2065 | 0,5147 | 0,96 | 94400 |
| 5 | 0,1220 | 0,3082 | 0,74 | 63100 |
| 6 | 0,1168 | 0,1862 | 0,54 | 37600 |
| 7 | 0,0694 | 0,0694 | 0,32 | 18000 |

На рисунках 2, 3, 4 приведены кривые молекулярно-весового распределения исследуемых спиртов.

Широкий максимум дифференциальной кривой образца поливинилового спирта, полученного полимеризацией винилацетата без добавки регулятора молекулярного веса, свидетельствует о сравнительно большой полидисперсности, в то время как образец поливинилового спирта, полученный из поливинилацетатной дисперсии, содержащей *трет*-додецилмеркаптан, отличается более узким распределением молекулярных весов.

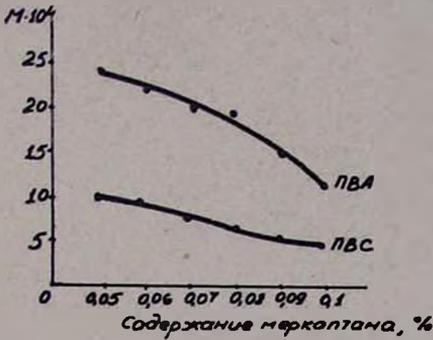


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полимера от количества трет-додецилмеркаптана.

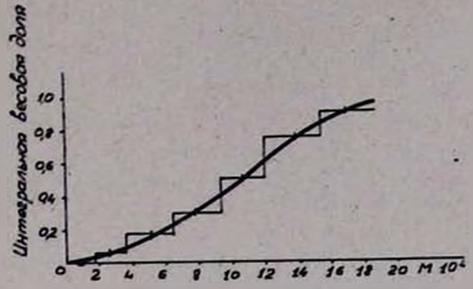


Рис. 2. Интегральная кривая МВР поливинилового спирта.

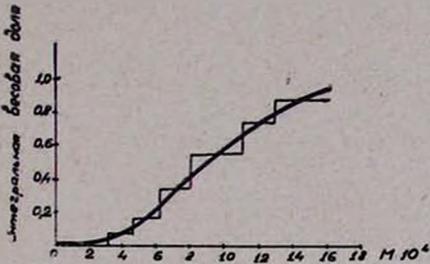


Рис. 3. Интегральная кривая МВР поливинилового спирта (полученного с применением трет-додецилмеркаптана).

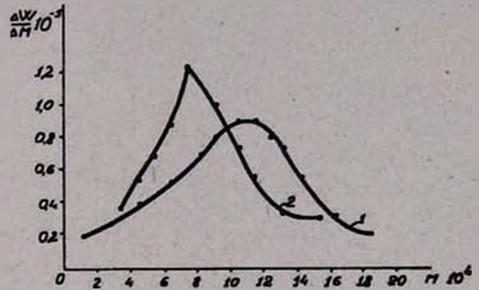


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР поливинилового спирта: 1 — ПВС полученный без регулятора; 2 — ПВС полученный в присутствии регулятора.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴՈԴԵՑԻԼՄԵՐԿԱՊՏԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Ա. ԷՆՅԻԱԶՅԱՆ, Ա. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է երրորդային դոդեցիլմերկապտանի ազդեցությունը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսի վրա:

Որոշված է պոլիվինիլացետատի և պոլիվինիլ սպիրտի մոլեկուլա-կշռային բաշխումը:

Ցույց է տրված, որ դոդեցիլմերկապտանի առկայությունը սխտեմում փորձաքննում է ստացվող պոլիմերների պոլիդիսպերսությունը և նրանց մոլեկուլային կշիռները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1964, стр. 149; А. Е. Акопян, Синтетическое волокно на основе поливинилового спирта, Армгосиздат, Ереван, 1961, стр. 23.
2. J. Sakurada, Химия и технология полимеров, № 10, 80 (1964).
3. M. Matsumoto, I. Ukida, G. Takayama, K. Mykumota, K. Imai, V. Kazusa, M. Maeda, Makromol. Chem., 32, 1326 (1959), [С. А., 53, 19441 (1959)]; G. Takayama, Kobunshi Kagaku, 15, 89 (1958), [С. А., 53, 8689 (1959)]; K. Mykamoto, Kobunshi Kagaku, 14, 472 (1957), [С. А. 52, 5877 (1958)], S. Usami, J. Ukida, T. Komitani, Chem. High. Polym., 10, 466 (1953), [С. А., 49, 9960 (1955)]; J. Sakurada, K. Noma, A. Kato, Kobunshi Kagaku, 15, 797 (1958), [С. А., 54, 20287 (1960)]; L. Alexandru, M. Opris, Rev. Chim. (Bucharest), 13, № 5, 279 (1962), [С. А., 57, 46857b (1962); С. А., 58154c (1963)].
4. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. А. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
5. А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 37, 408 (1964).
6. А. Е. Акопян, Р. Х. Бостанджян, Научно-технич. сб. ГКХ АрмССР, серия хим. и хим. техн., № 2, 21 (1961).

ПАРОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА

М. С. ЕГИКЯН и А. Е. АКОПЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступило 1 VIII 1966

Показана возможность получения кротонowego альдегида из ацетальдегида при высоких температурах в присутствии твердых катализаторов—фосфатов цинка и кадмия, позволяющих совместить процессы альдолизации ацетальдегида и кротонизации полученного при этом альдоля.

Изучено влияние температуры реакции и скорости подачи ацетальдегида на выход кротонowego альдегида. Показано, что в случае цинкфосфатного катализатора оптимальными условиями являются температура 450° и скорость подачи 0,6 л/л кат. час, а в случае кадмийфосфатного — 400° и 0,7 л/л кат. час.

В полученных катализатах установлено наличие побочных продуктов реакции—уксусной кислоты, этилового спирта, этилацетата, ацетона.

Рис. 1, табл. 2; библиограф. ссылок 6.

В последнее время наблюдается расширение областей применения кротонowego альдегида. Если раньше он считался нежелательным продуктом, образующимся при различных синтезах, то теперь кротоновой альдегид является одним из важных химических соединений и широко используется как исходный материал в ряде синтезов органической технологии и в процессах полимеризации и сополимеризации [1].

Большие количества кротонowego альдегида применяются для получения масляного альдегида, используемого для получения 2-этилгексанола и применяемого в производствах поливинилбутираля и масляной кислоты.

В промышленности кротоновой альдегид получается из ацетальдегида через его альдольную конденсацию с последующей дегидратацией альдоля [2]. Этот способ имеет ряд недостатков, вызванных применением больших объемов водных растворов щелочи и кислоты, затрудняющих процесс выделения чистого кротонowego альдегида, периодичностью и двухстадийностью процесса.

Кротоновой альдегид может быть получен также из паральдегида в присутствии концентрированной серной кислоты с выходом 43% [3]. В весьма незначительных количествах в качестве побочного продукта (при синтезе бутадиена на катализаторе Лебедева) кротоновой альдегид образуется из уксусного альдегида в одну стадию в паровой фазе при повышенных температурах [4]. Известны также способы его получения из углеводов, которые пока не нашли промышленного применения [5].

Проведенные нами работы показали возможность совмещения альдольной конденсации ацетальдегида и кротонизации полученного альдоля при осуществлении процесса в присутствии твердых катализаторов, например, фосфатов цинка и кадмия [6].

Экспериментальная часть

Опыты по изысканию подходящих катализаторов и установлению некоторых закономерностей процессов альдолизации и кротонизации проводились на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке.

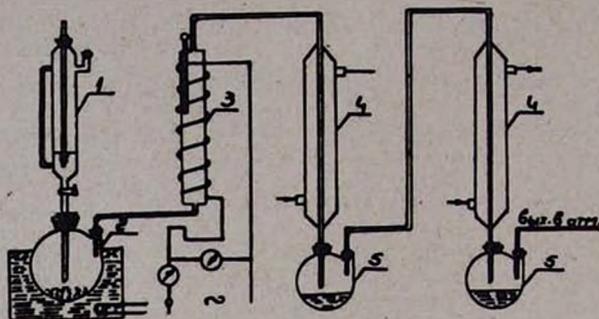


Рис.

Ацетальдегид, подача которого замерялась специально приспособленной бюреткой 1, подавался в испаритель 2, откуда он в виде паров поступал в реактор 3.

Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 750 мм, внутренний диаметр 27 мм, обогрев наружный, электрический. Температура замерялась термопарой типа ТПП-4 и записывалась регистрирующим прибором ЭПД-32. Регулирование температуры велось автоматически. Высота слоя катализатора в реакторе составляла 500 мм, вес его 175 г, объем—280 см³.

Пары ацетальдегида, проходя через нагретый слой катализатора, подвергались контактированию, а продукты реакции конденсировались в холодильниках 4 и собирались в приемниках 5.

Фосфатные катализаторы цинка и кадмия готовились путем замещения нанесенных на активированный уголь соответствующих ацетатов. Первоначально сухой зернистый активированный уголь марки АГ-3 (размером частиц 1,5—2 мм) пропитывался раствором ацетата цинка так, чтобы в общей массе содержание ацетата цинка составляло 30%. С этой целью рассчитанное количество его растворялось в горячей воде для получения 30—40%-ного водного раствора. Активированный уголь и цинкацетатный раствор в отдельности нагревались до 80—90° и в противне тщательно перемешивались. Полученная масса помещалась в сушильный шкаф и высушивалась при 120—150° до постоянного веса. Уголь с нанесенным на него ацетатом цинка пропитывался ортофосфорной кислотой, необходимое количество которой рассчитывалось по реакции. Кислота сначала разбавлялась водой до объема, достаточного для полного смачивания угля с нанесенным ацетатом цинка. Раствор и масса тщательно перемешивались и полученный катализатор сушился в течение 2—3 часов при температуре 150°, при которой удалялась также выделившаяся при реакции уксусная кислота.

Кадмийфосфатный катализатор готовился описанным методом, только при расчетах учитывалось, что ацетат кадмия образует кристаллогидрат, содержащий две молекулы воды.

Использование изготовленных катализаторов в реакциях альдолизации ацетальдегида и кротонизации альдоля приводило к получению конденсата, представляющего собой подвижную жидкость светло-желтого цвета. При работе со свежим катализатором в начале процесса конденсат обычно расслаивался с выделением нижнего, водного слоя. Учитывая это обстоятельство, первые порции конденсата, полученные в течение 1—2 часов после начала опыта на свежем катализаторе, отбрасывались. Для исследования конденсат собирался в течение 4—8 часов. Обычно на одном и том же катализаторе опыты проводились не менее 3 месяцев.

Полученный конденсат анализировался на лабораторном хроматографе типа ХЛ-4. В качестве неподвижной жидкой фазы использовалась смесь диоктилсебацата (91%) и себаценовой кислоты (9%), нанесенная на твердый носитель — пензенский диатомитовый кирпич, М-300, фракции 0,2—0,3 мм. Содержание жидкой фазы составляло 28% от носителя. Температура определения 120—125°, ток детектора 130—140 мА, скорость газа-носителя—водорода 3—4 л/час.

Первая серия опытов на описанной лабораторной установке посвящалась изучению влияния температуры процесса на выход кротонового альдегида. Продолжительность отдельных опытов составляла 4—8 часов, скорости подачи ацетальдегида 0,25 л/л кат. час. Температура изменялась в пределах 200—500°. В каждом опыте определялось содержание кротонового альдегида в конденсате. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Как видим, с повышением температуры от 200 до 450° содержание кротонового альдегида в конденсате растет и достигает максимума при 450° в случае цинкфосфатного катализатора и при 400° — в случае кадмийфосфатного.

Из приведенных данных видно, что повышение температуры приводит, хотя и не очень закономерно, к росту суммы побочных продуктов реакции, причем в случае применения фосфата цинка этот рост более значителен, чем при применении фосфата кадмия.

Хроматографический анализ конденсата показал наличие в продуктах реакции этилового спирта, этилацетата и ацетона.

Изучена также зависимость процесса от скорости подачи ацетальдегида. Опыты проводились в описанных выше условиях при постоянной температуре 400°, а скорость подачи ацетальдегида варьировалась в пределах от 0,2 до 0,8 л/л кат. час. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, содержание кротонового альдегида в конденсате возрастает с повышением скорости подачи ацетальдегида. Так, например, в случае кадмийфосфатного катализа-

Таблица 1

Содержание кротонового альдегида в конденсате
в зависимости от температуры реакции

| Температура, °С | Время контактирования, сек. | Кротоновый альдегид, % | Ацетальдегид, % | Уксусная кислота, % | Сумма остальных продуктов, % |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------|---------------------|------------------------------|
| Катализатор — фосфат цинка | | | | | |
| 200 | 13,10 | 6,93 | 89,68 | 0,51 | 2,88 |
| 250 | 11,80 | 7,01 | 77,51 | 0,92 | 14,56 |
| 300 | 10,80 | 10,08 | 77,55 | 0,43 | 11,94 |
| 370 | 9,63 | 13,01 | 83,08 | 0,38 | 3,53 |
| 400 | 9,21 | 18,15 | 69,94 | 1,37 | 10,54 |
| 450 | 8,56 | 21,24 | 63,53 | 1,24 | 13,99 |
| 470 | 8,34 | 19,79 | 67,37 | 1,48 | 11,36 |
| 500 | 8,02 | 13,22 | 55,89 | 7,04 | 23,85 |
| Катализатор — фосфат кадмия | | | | | |
| 200 | 13,10 | 1,85 | 95,50 | следы | 2,65 |
| 250 | 11,80 | 4,17 | 84,94 | 8,93 | 1,96 |
| 300 | 10,80 | 7,15 | 88,58 | 0,81 | 3,46 |
| 350 | 9,53 | 14,10 | 63,50 | 16,1 | 6,30 |
| 370 | 9,63 | 15,60 | 74,79 | 0,62 | 8,99 |
| 400 | 9,21 | 18,87 | 65,31 | 2,28 | 13,54 |
| 470 | 8,34 | 15,20 | 69,70 | 7,58 | 7,52 |
| 500 | 8,02 | 11,25 | 59,00 | 15,95 | 13,80 |

Таблица 2

Содержание кротонового альдегида в конденсате
в зависимости от скорости подачи ацетальдегида

| Скорость подачи ацетальдегида, л/л кат. час | Время контактирования, сек. | Кротоновый альдегид, % | Ацетальдегид, % | Уксусная кислота, % | Сумма остальных продуктов, % |
|---|-----------------------------|------------------------|-----------------|---------------------|------------------------------|
| Катализатор — фосфат цинка | | | | | |
| 0,20 | 12,12 | 5,25 | 91,4 | 1,58 | 1,77 |
| 0,30 | 8,10 | 8,32 | 87,9 | 1,65 | 2,13 |
| 0,35 | 6,90 | 10,24 | 85,5 | 1,86 | 2,40 |
| 0,40 | 6,06 | 9,97 | 86,7 | 1,38 | 1,95 |
| 0,45 | 5,37 | 14,50 | 75,0 | 6,35 | 4,15 |
| 0,60 | 4,03 | 19,85 | 72,7 | 3,05 | 4,40 |
| 0,80 | 3,04 | 15,70 | 76,0 | 3,91 | 4,39 |
| Катализатор — фосфат кадмия | | | | | |
| 0,20 | 12,12 | 18,70 | 55,6 | 11,15 | 14,55 |
| 0,30 | 8,10 | 26,17 | 36,2 | 22,43 | 15,20 |
| 0,35 | 6,90 | 24,63 | 61,8 | 5,97 | 7,60 |
| 0,40 | 6,06 | 26,70 | 55,0 | 11,12 | 7,18 |
| 0,70 | 3,46 | 29,10 | 59,3 | 3,35 | 8,25 |
| 0,80 | 3,04 | 26,55 | 54,5 | 7,74 | 10,21 |

тора содержание кротонового альдегида повышается от 18,7 до 29,10% при увеличении скорости подачи от 0,2 до 0,7 л/л кат. час. Дальнейшее повышение скорости подачи ацетальдегида приводит к уменьшению содержания кротонового альдегида.

В случае цинкфосфатного катализатора максимальное содержание кротонового альдегида в конденсате (19,85%) достигается при скорости подачи 0,6 л/л кат. час. В этих условиях содержание побочных продуктов в конденсате мало изменяется, но при кадмийфосфатном катализаторе их концентрации в 2—3 раза превышают содержание побочных продуктов в случае цинкфосфатного катализатора. Так, при максимальных значениях содержания кротонового альдегида в конденсате концентрация побочных продуктов в I случае составляет 8,25%, а во II — 3,05%.

ԿՐՈՏՈՆԱԼԵԻՆ ԱԼԴԵԶԻԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԳՈՂՈՐՇԻ ՖԱԶՈՒՄ

Մ. Ս. ԵՂԻԿՅԱՆ ԵՎ Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պինդ կատալիզատորների ներկայությամբ ացետալդեհիդից կրոտոնային ալդեհիդի ստացման պրոցեսը: Յույց է տրված, որ ակտիվացած ածխի վրա նստեցրած ցինկի և կադմիումի ֆոսֆատները ակտիվ կատալիզատորներ են և հնարավորություն են տալիս ացետալդեհիդի ալդոլացումը և ստացված ալդոլի կրոտոնացումը համատեղել մեկ պրոցեսում, բավարարել ստանալ կրոտոնային ալդեհիդ:

Ուսումնասիրված է կրոտոնային ալդեհիդի ելքի կախվածությունը կիրառվող կատալիզատորի բնույթից, պրոցեսի ջերմաստիճանից և կոնտակտի ժամանակից: Յույց է տրված, որ ուսումնասիրված կատալիզատորի դեպքում պրոցեսի օպտիմալ ջերմաստիճանը 400—450° է, իսկ ացետալդեհիդի ծավալային արագությունը՝ 0,6—0,7 լ/լ կատ. ժամ: Ուսումնասիրված պայմաններում առաջանում են նաև էթիլ սպիրտ, ացետոն, քացախաթթու և էթիլացետատ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. M. Church, P. Bitha, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 2, 61 (1963).
2. J. A. Muller, Bull. Soc. Chim. (3), 6, 796 (1891). М. Я. Казан, Г. Д. Любарский, С. Ф. Федорова, ЖПХ, 7, 134 (1924).
3. M. Delepine, Ann. chim., (8), 16, 136 (1909).
4. Ю. А. Горин, ЖОХ, 16, 1089 (1946); Ю. А. Горин, Г. А. Сергичева, ЖОХ, 26, 2444 (1956).
5. Ю. А. Горин, А. Н. Троицкий, авт. свид. СССР № 138607, 8.06.1961; бюлл. изобр. № 11 (1961).
6. А. Е. Акоюн, М. С. Егикян, Л. А. Дасян, О. С. Эгикян, авт. свид. СССР № 186422, 27.Х.1966 г.; бюлл. изобр. № 9 (1966)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.258

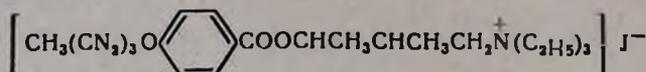
МИКРОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАТЕРОНА

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

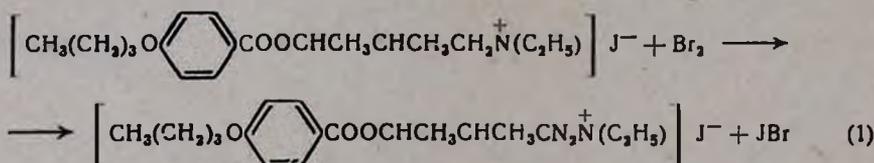
Поступило 17 II 1969

Кватерон* — йодэтилат α, β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира *n*-бутоксibenзойной кислоты.



Количественное определение кватерона в настоящее время проводится объемным аргентометрическим методом.

Целью настоящей работы является разработка микрокулонометрического метода определения кватерона электролитически генерированным бромом. Предпосылкой для проведения анализа бромкулонометрического титрования является реакция между бромом и йодпроизводным, описанная Фибекком и Шваппахом [2]. При взаимодействии брома с алкилйодидом образуется алкилбромид (I) и йодистый бром (I).



Экспериментальная часть

Фоновый электролит — 10%-ный раствор бромистого калия готовили растворением соли марки (ч. д. а.) в 15%-ной серной кислоте (х. ч.). Растворы готовили на бидистилляте, свободном от галогенов, окисляющихся и восстанавливающихся веществ.

Анализируемый раствор приготавливали из высушенной при 105°C навески кватерона, взвешенной с точностью $\pm 0,0002$ г. Навеску раст-

* Лечебный препарат синтезирован в ИТОХ АН АрмССР (I).

воряли в 100 мл бидистиллята. Измерения проводили на кулонометрической установке КУ-1М [3].

Измерительная электролитическая ячейка представляла собой стеклянный электролизер диаметром 4 см и высотой 7 см — анодная камера.

Генераторным анодом служила платиновая пластинка с общей поверхностью 15 см², а генераторным катодом — платиновая проволока диаметром 0,5 мм, длиной 5 см. Катодная камера представляла собой стеклянную коническую колбочку, емкостью в 20 см³, катодом служил раствор серной кислоты. Катодная и анодная камеры соединялись между собой хлоркалиевым мостиком.

Рабочая поверхность индикаторных электродов из перфорированных платиновых пластинок равнялась 3 см². Индикаторные и генераторные электроды укрепляли на крышке из органического стекла, которая плотно закрывала анодную камеру электролитической ячейки во время анализа. Сила тока, подаваемого на генераторные электроды, равнялась 10 ма, напряжение на индикаторных электродах 250—300 мв.

Перемешивание производили при помощи магнитной мешалки. В процессе титрования электролитическую ячейку предохраняли от воздействия света.

Ход анализа. В анодную камеру электролитической ячейки вливают 35 мл фонового раствора и включают мешалку. Затем вносят пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора. Нажатием кнопки „пуск“ на панели кулонометрической установки включают одновременно генераторную и индикаторную цепь, а также счетчик времени, при этом ведется наблюдение за показаниями милливольтметра в индикаторной цепи и отмечается время в секундах до момента начала выделения свободного брома.

Индикация проводится биамперометрическим способом [4]. Во время генерации брома из раствора KBr, на генераторном аноде происходит реакция:



Свободный бром реагирует с анализируемым веществом по реакции (1). По изменению силы индикаторного тока во времени определяли конечную точку титрования.

Расчет определяемого количества кватерона проводится по формуле:

$$m = k \cdot i \cdot \tau;$$

где m — количество кватерона, мг; k — электролитический эквивалент кватерона, соответствующий одному кулону; i — сила генераторного тока, ма; τ — время, сек.

Электрохимический эквивалент (k) рассчитан по следующей формуле:

$$k = \frac{M}{F \cdot n};$$

где M — молекулярный вес кватерона, mg ; n — количество атомов брома, принимающих участие в реакции с одной молекулой кватерона; F — число Фарадея = 96500 кулонов.

Следовательно,

$$K = \frac{491,45}{96500 \cdot 2} = 0,00255 \text{ мг/ма} \cdot \text{сек}$$

Результаты количественных определений кватерона представлены в таблице и обработаны методом математической статистики.

Таблица

Результаты количественных определений кватерона бромкулонометрическим титрованием, обработанные методом математической статистики [5]

| Кватерон, мг | | сек | % | %/о средн. | Средн. отклон. ±Δ | Станд. отклон. S | Диспер- сия S ₂ | Доверительный интервал α=95% | Границы достовер- ности |
|--------------|--------------|------|--------|---------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| взято | най- дено | | | | | | | | |
| 1,102 | 1,071 | 42 | 97,20 | | | | | | |
| 1,102 | 1,096 | 43 | 99,45 | | | | | | |
| 1,102 | 1,096 | 43 | 99,45 | 98,55 | +0,00 | 0,39 | 1,5187 | 2,8·0,174=487 | 98,55±0,487 |
| 1,102 | 1,061 | 42 | 97,20 | | | | | | |
| 1,102 | 1,096 | 43 | 99,45 | | | | | | |
| 1,322 | 1,300 | 51 | 98,34 | | | | | | |
| 1,322 | 1,326 | 52 | 100,30 | | | | | | |
| 1,322 | 1,326 | 52 | 100,30 | 99,52 | +0,02 | 0,34 | 1,1525 | 2,8·0,152=0,426 | 99,52±0,425 |
| 1,322 | 1,300 | 51 | 98,34 | | | | | | |
| 1,322 | 1,326 | 52 | 100,30 | | | | | | |
| 1,653 | 1,657 | 65 | 100,24 | | | | | | |
| 1,653 | 1,632 | 64 | 98,73 | | | | | | |
| 1,653 | 1,632 | 64 | 98,73 | 99,03 | +0,01 | 0,22 | 0,4560 | 2,8·0,096=0,279 | 99,03±0,279 |
| 1,653 | 1,632 | 64 | 98,73 | | | | | | |
| 1,653 | 1,632 | 64 | 98,73 | | | | | | |
| 1,870 | 1,862 | 73 | 99,57 | | | | | | |
| 1,870 | 1,887 | 74 | 100,91 | | | | | | |
| 1,870 | 1,874 | 73,5 | 100,21 | 100,09 | +0,02 | 0,176 | 0,3105 | 2,8·0,0786=0,220 | 100,09±0,220 |
| 1,870 | 1,874 | 73,5 | 100,21 | | | | | | |
| 1,870 | 1,862 | 73,0 | 99,57 | | | | | | |

Из приведенных определений вытекает, что на одну молекулу кватерона в реакции бромирования приходится два атома брома электролитически генерированного из раствора бромистого калия. Исходя из этого, одна миллиампер-секунда при данной реакции соответствует 0,00225 мг кватерона, а чувствительность анализа составляет 10^{-6} мг вещества. На каждое определение требуется 2—3 минуты.

Разработанная методика имеет то преимущество, что не требует приготовления точных стандартных растворов и их проверки; кватерон может быть определен в микроколичествах с высокой точностью. Для анализа применяются простые реактивы и в небольших количествах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *А. Л. Миджоян*, Кватерон и опыт его клинического применения. АН АрмССР, Ереван, 1966.
2. *Губен-Вейль*, Методы органической химии, т. II, Методы анализа, Изд. „Химия“ Москва, 1967 г., стр. 402.
3. *Р. Кропивницкая, К. Лусарарян*, (в печати).
4. *Г. Шарло*, Методы аналитической химии. Изд. „Химия“, Москва, Ленинград, 1966; *Г. В. Юнг*, Инструментальные методы анализа, Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 96; *А. П. Зозуля*, Кулонометрический анализ, Изд. „Химия“, Москва, Ленинград, 1965, стр. 32.
5. *В. В. Налимов*, Применение математической статистики при анализе вещества, Изд. физ-мат. литературы, Москва, 1960.

Ըճգիւմուր և Ֆիզիկական Բիմիա

Վ. Վ. Ազատյան, Ս. Բ. Ֆիլիպով, Ա. Բ. Նալբանդյան, Լ. Բ. Ռոմանովիչ — Էթանի հետ ատոմային ջրածնի ռեակցիայի արագութեան հաստատունի որոշումը և ՊՌ մեթոդով 193

Ե. Վ. Տումանովա, Ե. Ն. Արաքաչյան, Գ. Մ. Մարմարյան, Հ. Հ. Չալիկյան — Պոլիմերների լուծվելու կինետիկան: V. Մի քսնի աղբրի և էթանոլի վոլբր հալելու յթներէ ազդեցութեանը մեթանոլում պոլիմիսիլացետատի լուծվելու արագութեան վրա 197

Ե. Ս. Նիլկյան, Ա. Վ. Գևորգյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Լուծույթում գիւնային մակրոմոլեկուլներէ և նրանց ածանցյալներէ երկրեկումը և օպտիկական անիզոտրոպիան 203

Հ. Լ. Ավոյան — Օրգանական միացութեաններէ բյուրեղագիտական տվյալները: I. Մի քանի S-4-ալիօքսիբենզիլաիոմիդանյութերէ ջրոլբրածնական աղբրի տարրական բլեջներէ պարամետրերը և տարածական խմբերը 208

Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիա

Մ. Ս. Մովսիսյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Խաչատրյան — KOH-Ba(OH)₂-H₂O եռակոմպոնենտ սիստեմի ուսումնասիրում 211

Ա. Ս. Բուրնազյան, Հ. Ն. Ղարիբյան, Ի. Մ. Սիւնյան — Ազատ կալցիումի օքսիդի որոշումը կալցիումի բորատներէ ներկայութեամբ 215

Դ. Ա. Գայրալյան — Լազվազյուտ էլեմենտներէ բրոմատոգրաֆիա: V. Ռենիումի(VII), մոլիբդենի(VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի(VI) բաժանումն ու նույնականացումը սպիրտներէ խաւը լուծույթներում 219

Օրգանական Բիմիա

Մ. Գ. Չալիկյան, Ե. Հ. Ղազարյան, Վ. Ս. Հարութունյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Ալկիլ-(3-մեթիլ-1-բորկրոտիլ)բացախաթթուներէ ստացում 224

Մ. Գ. Չալիկյան, Վ. Ս. Հարութունյան, Օ. Հ. Սարկիսյան, Մ. Տ. Դանդոյան — Լակտոններէ սինթեզ: IX. 3-Տեղակալված-5-ացետիլ-N-բենզիլպիրոլիդոններէ ստացում 229

Է. Գ. Մեսրոպյան, Ա. Ա. Ավետիսյան, Մ. Տ. Դանդոյան, Յ. Ա. Բուցիսյան — Տետրահիդրօքսուրանի նոր ածանցյալներէ սինթեզ 231

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պապայան, Լ. Ս. Գալստյան — Տուրանի շարքի ջրոմեթիլկետոններ և նրանց ուրոտրոպիային աղբրը 234

Ա. Լ. Մնջոյան, Մ. Հ. Կալդրիկյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օրանջանյան, Հ. Ա. Հարոյան — Հետազոտութեաններ բենզոֆուրանի ածանցյալներէ բնագազառում: XII. Մի քանի բենզոֆուրիլալիկիլմիներէ և N,N-2,3-գիհիդրոֆուրիլ-N',N'-գիլիլիլպոլիմեթիլենգրամիներէ սինթեզ 239

Հ. Ա. Հարոյան, Ռ. Գ. Մելիք-Օրանջանյան, Լ. Վ. Խաժեկյան — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: VI. 2-(4-Ալիօքսիբենզիլ)-4,5,6-տրիբրոլ- և 4,5,6-տրիմալիսպիրիմիդիններէ սինթեզ 245

Քիմիական օնիոնոգիտ

| | |
|--|-----|
| Խ. Հ. Կերոբյան — Նուրբ կերամիկական նյութերի թրծման ֆիզիկա-քիմիական պրոցեսների ուսումնասիրություն | 250 |
| Ռ. Ա. Մկրտչյան, Ռ. Ա. Մելիքյան, Խ. Ա. Խայկինա, Ա. Մ. Մելիքյան — Քլորապրենային կաուչուկ-նախբերի ցրտազիմացկունության բարձրացումը, նրան ձևափոխելով բնական կաուչուկի և ՍԿԻ-3-ի հետ համատեղելու միջոցով | 256 |
| Մ. Ա. Էմֆիսյան, Ա. Ս. Հակոբյան, Ս. Կ. Գրիգորյան — Երբորդային զոզեցիլմերկապտանի ազդեցությունը զինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման պրոցեսի վրա և պոլիմերների հատկությունները | 263 |
| Մ. Ս. Ուրիկյան, Հ. Ն. Հակոբյան — Կրոտոնային ալգինիդի ստացումը գոլորշի ֆազում | 269 |

Կարճ հաղորդումներ

| | |
|--|-----|
| Ռ. Ա. Կրոպիվկովայա — Քվատերոնի կուլոնոմետրիական որոշումը | 274 |
|--|-----|

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

| | |
|---|-----|
| В. В. Азатян, С. Б. Филиппов, А. Б. Налбандян, Л. Б. Романович — Определение методом ЭПР константы скорости реакции атомарного водорода с этаном | 193 |
| Е. В. Туманова, Е. Н. Атанасян, Г. А. Мармарян, О. А. Чалтыкян — Кинетика растворения полимеров. V. Влияние малых добавок некоторых солей и этанола на скорость растворения поливинилацетата в метаноле | 197 |
| Е. С. Егиян, А. В. Геворкян, Л. Г. Мелконян — Двойное лучепреломление и оптическая анизотропия диеновых макромолекул и их производных в растворе | 203 |
| Р. Л. Авоян — Кристаллографические данные органических соединений. I. Параметры элементарной ячейки и пространственные группы хлористоводородных солей некоторых S-4-алкоксибензилтиомочевин | 208 |

Неорганическая и аналитическая химия

| | |
|---|-----|
| М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян — Растворимость в трехкомпонентной системе $\text{KOH}-\text{Ba}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ | 211 |
| А. С. Бурназян, А. Н. Карибян, И. М. Синанян — Определение содержания свободной окиси кальция в присутствии бората кальция | 215 |
| Д. С. Гайбакян — Тонкослойная хроматография редких элементов. V, Идентификация и разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в смешанных растворах некоторых спиртов | 219 |

Органическая химия

| | |
|---|-----|
| М. Г. Залинян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян — Получение алкил-(β-метил-γ-хлоркротил)уксусных кислот | 224 |
| М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян — Синтез лактонов. IX. Получение 3-замещенных-5-ацетил-N-бензилпирролидонов | 228 |
| Э. Г. Месропян, А. А. Аветисян, М. Т. Дангян, Ю. А. Буниатян — Синтез новых производных тетрагидрофурана | 231 |
| А. Л. Мнджоян, Г. Л. Бабаян, Л. С. Галстян — Хлорметилкетоны фуранового ряда и их уротропиновые соли | 234 |

| | |
|---|-----|
| <i>А. Л. Минджоян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян</i> — Исследования в области производных бензофурана. XII. Синтез некоторых бензофурфурилалкиламинов и N,N-бензофурфурил- и NN-2,3-дигидробензофурфурилалкил-N',N'-диалкилполиметиленаминов | 239 |
| <i>А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Л. В. Хажакян</i> — Производные пиримидина. VI. Синтез 2-(4-алкоксибензил)-4,5,6-трихлор- и -4,5,6-триаминопиримидинов | 245 |

Химическая технология

| | |
|--|-----|
| <i>Х. О. Геворкян</i> — Исследование физико-химических процессов обжига тонко-керамических материалов | 250 |
| <i>Р. А. Мкртчян, Р. А. Меликян</i> , <i>Х. С. Хайкина, А. М. Меликян</i> — Повышение морозостойкости хлоропренового каучука—наирита модификацией его натуральным каучуком и СКИ-3 | 256 |
| <i>М. А. Энфиаджян, А. Е. Акопян, С. Г. Григорян</i> — О влиянии третичного додецилмеркаптана на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата и свойства полимеров | 263 |
| <i>М. С. Егикян, А. Е. Акопян</i> — Парофазное получение кротонового альдегида | 269 |

Краткие сообщения

| | |
|--|-----|
| <i>Р. А. Кропивницкая</i> — Микрокулонометрическое определение кватерона | 274 |
|--|-----|

CONTENTS

General and Physical Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>V. V. Azatyan, S. B. Filippov, A. B. Nalbandyan, L. B. Romanovich</i> — Rate Constant Determination of the Reaction of Atomic Hydrogen with Ethane Using EPR Method | 193 |
| <i>E. V. Tumanova, E. N. Atanasyan, G. A. Marmuryan, O. A. Chaltkyan</i> — Kinetics of Polymer Dissolution. V. Effect of Small Additives of Some Salts and Ethanol on the Rate of Polyvinylacetate Dissolution in Methanol | 197 |
| <i>E. S. Egiyan, A. V. Gevorkyan, L. G. Melkonyan</i> — Double Refraction and Optical Anisotropy of Dionic Macromolecules and Their Derivatives in Solution | 203 |
| <i>R. L. Avoyan</i> — Crystallographic Data of Organic Compounds. I. Elementary Cell and Spatial Group Parameters of Some S-4-Alkoxybenzylthioureas Hydrochlorides | 208 |

Inorganic and Analytical Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>M. S. Mousesyan, G. O. Grigoryan, A. A. Khachatryan</i> — Solubility in KOH—Ba(OH) ₂ —H ₂ O Tricomponent System | 211 |
| <i>A. S. Burnazyan, A. N. Karibyan, I. M. Sinanyan</i> — Free Calcium Oxide Determination in the Presence of Calcium Borates | 215 |
| <i>D. S. Galbakyan</i> — Thin Layer Chromatography of Rare Elements. V. Identification and Separation of Rhenium(VII), Molybdenum(VI), Vanadium(V), and Wolfram(VI), in Some Mixed Alcoholic Solutions | 219 |

Organic Chemistry

| | |
|--|-----|
| <i>M. G. Zallnyan, Sh. A. Kazaryan, V. S. Arutyunyan, M. T. Dangyan</i> — Synthesis of Alkyl-(β-methyl-γ-chlorocrotyl)acetic Acids | 224 |
| <i>E. G. Zallnyan, V. S. Arutyunyan, O. A. Sarkisyan, M. T. Dangyan</i> — Synthesis of Lactones. IX. 3-Substituted 5-Acetyl-N-benzylpyrrolidones | 228 |

| | |
|--|-----|
| <i>E. G. Mesropyan, A. A. Avetisyan, M. T. Dangyan, Ju. A. Bunlatyan</i> — Synthesis of New Tetrahydrofuran Derivatives | 231 |
| <i>A. L. Mndzhoyan, G. L. Papayan, L. S. Galstyan</i> — Chloromethylketones of Furan Series and their Urotropine Salts | 234 |
| <i>A. L. Mndzhoyan, M. A. Kaldrikyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan, A. A. Aroyan</i> — Studies on Benzofuran Derivatives. XII. Synthesis of Some Benzofurfurylalkylamines, and N,N-Benzofurfuryl- and N,N-2,3-dihydrobenzofurfurylalkyl-N',N'-dialkylpolymethylenediamines | 239 |
| <i>A. A. Aroyan, R. G. Melik-Ogandzhanyan, L. V. Khazhakyan</i> — Pyrimidine Derivatives. VI. Synthesis of 2-(4-Alkoxybenzyl)-4,5,6-trichloro- and -4,5,6-triaminopyrimidines | 245 |

Chemical Technology

| | |
|---|-----|
| <i>Kh. O. Gevorkyan</i> — Studies on Physico-Chemical Processes of the Baking of Thinceric Materials | 250 |
| <i>R. A. Mkrtchyan, R. A. Melikyan</i> , <i>Kh. S. Khaykina, A. M. Melikyan</i> — Increase in Frost-Resistance of Chloroprene Rubber Modified by Natural Rubber and SKI-3 | 256 |
| <i>M. A. Enfladzhyan, A. E. Akopyan, S. G. Grigoryan</i> — The Effect of Tertiary Dodecylmercaptan on the Emulsion Polymerization of Vinylacetate and on the Properties of Polymers | 263 |
| <i>M. S. Egikyan, A. E. Akopyan</i> — Steam-Phase Production of Crotonaldehyde | 269 |

Short Communications

| | |
|---|-----|
| <i>R. A. Kropivnitskaya</i> — Mikrocoulometric Determination of Quaterone | 274 |
|---|-----|