

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուջյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Դ. Մխրեթյան, Հ. Հ. Չալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Պետրիկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Քրմոյուն

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Խորհրդամոլթյան, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.21

К ОБРАЗОВАНИЮ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ
 ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т. А. ГАРИБЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 26 IX 1968

Вымораживая радикалы из зоны газовой фазной реакции методом ЭПР, ранее было показано, что при фотохимическом окислении углеводородов образуются алкильные и соответствующие им перекисные радикалы. В данной работе специально показано, что перекисные радикалы образуются именно в зоне газовой фазной реакции.

Рис. 1, библиографический список 3.

С целью обнаружения радикалов, образующихся в ходе сенсibilизированной парами ртути фотохимической реакции распада и окисления углеводородов в газовой фазе, в работах [1, 2] был применен метод ЭПР. Вытягивая из зоны облучения продукты реакции и вымораживая их на охлаждаемой жидким азотом поверхности, авторам удалось идентифицировать радикалы R и RO_2 при фотохимическом окислении n -бутана, n -декана и бензола. Однако, вопрос о месте образования перекисных радикалов оставался открытым. Возникают ли они, в соответствии с принятыми представлениями [3], в объеме по реакции $R + O_2 = RO_2$ или их образование происходит гетерогенно на холодной поверхности?

Для ответа на этот вопрос, методика работы [1] была несколько видоизменена. Принципиальная схема новой установки приведена на рисунке. В отличие от предыдущей установки, на пути основного потока были припаяны диафрагма 3 с очень узкой щелью ($d \approx 0,02 \text{ см}$) и специальный отросток 1 для подачи кислорода. По-прежнему для получения радикалов кварцевая трубка облучалась светом ртутно-кварцевой лампы, помещенной под диафрагмой 3. Свободные радикалы, вытягиваемые через щель диафрагмы, конденсировались на наружной поверхности пальца Дюара 4, заполненного жидким азотом. Кончик пальца вместе с частью квар-

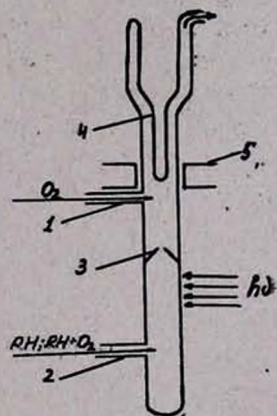


Рис.

цевой трубки помещался в резонатор 5 спектрометра ЭПР. Через отросток 2 можно было подавать насыщенный парами ртути углеводород или смесь его с кислородом.

Были проведены 3 серии опытов.

В первой серии расстояние между диафрагмой и охлажденной поверхностью было выбрано так, чтобы в течение определенного времени (1,5 часа) количество конденсированных радикалов было ниже чувствительности прибора ЭПР. Чтобы сохранить радикалы от рекомбинации и гибели на поверхности, в пространстве между диафрагмой и охлажденной поверхностью, во второй серии опытов было решено превратить их в перекисные радикалы RO_2 . Для этой цели в указанное пространство через отросток 1 подавался кислород. Однако и в этом случае количество накопленных радикалов оказалось ниже чувствительности прибора.

В третьей серии опытов облучению подвергалась смесь углеводорода с кислородом в присутствии паров ртути. В этом случае на охлажденном пальце накапливались весьма значительные количества перекисных радикалов. Спектры ЭПР зарегистрированных радикалов совпадали с представленными в работах [1, 2]; по этой причине они здесь не приводятся.

Из первых двух серий опытов следует, что благодаря щели в диафрагме и подбору расстояния между нею и охлажденной поверхностью радикалы R успевают рекомбинировать на поверхности щели и в пути. Концентрация накопленных радикалов R и, следовательно, RO_2 , образующихся из них, очень мала. Из третьей серии опытов, в ходе которой были обнаружены большие количества RO_2 , следует, что перекисные радикалы образуются в пространстве, где происходит облучение смеси, и в одинаковых условиях время жизни RO_2 значительно больше времени жизни радикалов R . Это вполне понятно, если учесть, что реакционная способность радикалов выше соответствующих перекисных радикалов.

ԱՄԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՊՐՈՅԵՍՈՒՄ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ք. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ.

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքում խնդիր է դրված պարզել, թե ածխաջրածինների ֆոտոքիմիական օքսիդացման ժամանակ RO_2 ռադիկալները առաջանում են արդյոք ծավալում (ըստ ընդունված պատկերացումների), թե հետերոգեն եղանակով՝ սառը մակերևույթի վրա: Կատարված մի շարք փորձերի արդյունքները ցույց են տալիս, որ իրոք RO_2 ռադիկալները առաջանում են հոմոգեն ռեակցիայի հետևանքով (ծավալում): Ցույց է տրված նաև, որ փորձի նույն պայմաններում RO_2 ռադիկալների կյանքի տևողությունը ավելին է, քան R ռադիկալներինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, № 4 (1967),
2. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, № 1 (1967).
3. А. И. Поройкова, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 8, 1161 (1967).

УДК 541.127+542.943+547.551.1

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С АНИЛИНОМ В ВОДНОМ И В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОМ РАСТВОРАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1968

Изучена кинетика реакции анилина с персульфатом калия в водных и водно-этанольных растворах. Показано, что реакция имеет радикальный, но не цепной характер.

В зависимости от соотношения количеств анилина и персульфата в водных растворах получают различные продукты: при избытке анилина образуется азобензол, а при избытке персульфата — анилиновый черный. При проведении реакции в водно-этанольной среде анилин окисляется в азобензол — как при избытке амина, так и перекиси. При этом соразтворитель — этанол также подвергается окислению в ацетальдегид.

Реакция в обеих средах имеет порядок по компонентам $\frac{3}{2}$, причем значения эффективных констант реакций следующие. При проведении реакции в водной среде:

$$K_{эф} = 4,61 \cdot 10^{11} \exp(-12650/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1},$$

а в водно-этанольной среде:

$$K_{эф} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Рис. 4, библиограф. ссылки 14.

В литературе имеется много работ, в основном препаративного характера, относительно окисления анилина различными окислителями [1—4]. Изучение условий этих реакций приводит к выводу, что продуктом реакции обычно является смесь нескольких веществ.

Гольдшмидт с сотрудниками [5—7] показали, что различие в поведении анилина при окислении обусловлено реакционной способностью первично образованного фенилхинондиimina ($C_6H_5N=C_6H_4=NH$), который превращается в целый ряд продуктов дальнейшего окисления: димер и тример эмеральдина, азофенин, дианилинохинон-анил и т. д.

Изучение кинетики и механизма реакции анилина с перекисью бензонла привело Хорнера с сотрудниками [8, 9] к заключению, что при этом происходит несимметричный по отношению к перекисной связи распад окислителя. Багдасарьян и Милютинская [10] показали, что в этой реакции перекись распадается симметрично, реакция имеет радикальный, но не цепной характер.

Таким образом, относительно механизма окисления анилина в литературе нет единого мнения.

Возникает необходимость систематического изучения кинетики окисления анилинов различными перекисями в различных средах.

В настоящем сообщении излагаются данные о кинетике реакции анилина с персульфатом калия в водно—этанольных растворах.

Экспериментальная часть

Анилин марки „ч“ очищался трехкратной перегонкой в атмосфере азота при пониженном давлении. В каждой серии опытов применялся свежеперегнанный анилин. Степень чистоты контролировалась по показателю преломления и по данным элементарного анализа. Очистка персульфата калия описана в предыдущей работе [11]. Применялись бидистиллят и ректифицированный этанол.

Для определения скорости реакции между персульфатом калия (P) и анилином (A) в водном растворе йодометрически анализировалось количество персульфата в пробах и колориметрически — оптическая плотность раствора во времени (в случае водно—этанольного раствора) [11].

Полученные результаты и их обсуждение

Кинетическое исследование реакции начали с определения влияния кислорода воздуха на скорость изучаемой реакции. Измерения показали, что кислород воздуха не влияет на скорость реакции, следовательно, дальнейшие опыты можно было проводить в его присутствии. Показано также, что на скорость расхода персульфата в водном растворе анилина не влияют добавки акрилонитрила.

Как и следует из приведенных литературных данных, при различных соотношениях количеств анилина и персульфата получают различные продукты (при избытке анилина получается коричневый осадок, а при избытке персульфата — черный).

Чтобы иметь дело только с одной реакцией, порядок по анилину и по персульфату определяли в серии опытов с избытком анилина:

$$[P] = \text{const} = 0,005 \text{ моль/л}, \quad [A] = 0,04, 0,06, 0,08 \text{ и } 0,1 \text{ моль/л}.$$

Стехиометрическое молярное отношение реакции при долгом стоянии, определенное йодометрически, оказалось равным $1A:2P$.

Порядок по компонентам 1,5 (см. рис. 1).

Температурную зависимость скорости реакции определили в температурном интервале $17-37^\circ$ (см. рис. 2).

Скорость расходования персульфата в водном растворе анилина выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}} (P)^{1/2} (A)^{1/2},$$

которое переходит в

$$\frac{dx}{dt} = K' (P)^{1/2}$$

при $[P]_0 \ll [A]_0$ и

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{эф}}(P)^3$$

при $[A]_0 = [P]_0$ (см. рис. 2)

Порядок реакции по анилину определен по тангенсу угла наклона прямых, приведенных на рисунке 1.

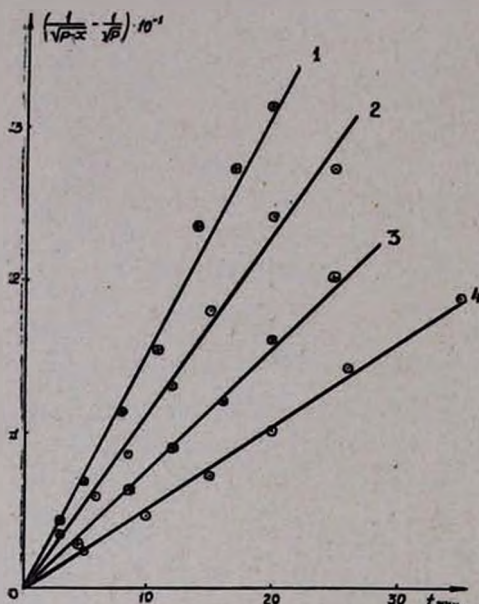


Рис. 1. Определение порядка реакции по компонентам в водных растворах. $[P] = \text{const} = 0,005 \text{ м/л}$, $t = 32^\circ$. 1 — $[A] = 0,1 \text{ м/л}$; 2 — $[A] = 0,08 \text{ м/л}$; 3 — $[A] = 0,06 \text{ м/л}$; 4 — $[A] = 0,04 \text{ м/л}$.

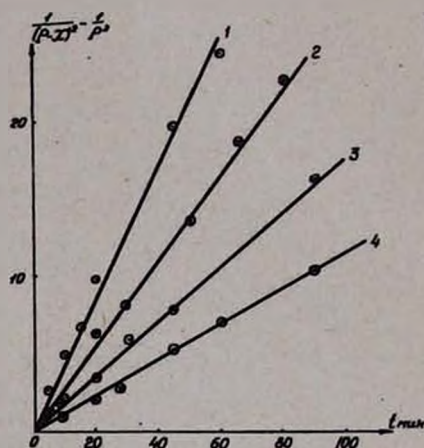


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции от температуры. $[A] = [P] = 0,01 \text{ м/л}$, 1 — 37° ; 2 — 32° ; 3 — 25° ; 4 — 17° .

Температурная зависимость константы скорости реакции в водном растворе выражается уравнением:

$$K_{\text{эф}} = 4,61 \cdot 10^{11} \exp(-12650/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Конечный продукт реакции, осаждающийся в виде черного осадка, отделен от реакционной смеси и подвергнут спектральному (на приборе ИКС-14) и элементарному анализу; этот продукт оказался анилиновым черным [12].

При добавлении этанола к реакционной смеси (50% по объему) скорость расхода персульфата понижается почти в 4 раза по сравнению со скоростью расхода в водной среде (рис. 3).

Так как в результате реакции персульфата с анилином в водно-этанольной среде реакционная смесь окрашивается в желтовато-оранжевый цвет без образования осадка, то за скоростью этой реакции следили колориметрически [11]. Порядок реакции и в случае водно-этанольного раствора по отдельным компонентам равен 1,5, а

$$K_{\text{эф}} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ (см. рис. 4).}$$

Полярографически показано, что по ходу реакции происходит медленное накопление ацетальдегида в реакционной среде (при проведении реакции в инертной среде).

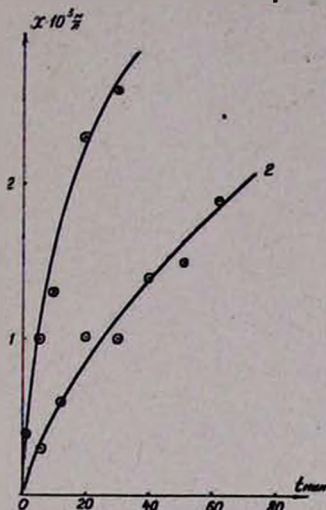


Рис. 3. Скорость расхода персульфата в растворах анилина $[A]=[P]=0,01$ м./л. 1—в воде; 2—в водно-этанольном растворе (50% по объему).

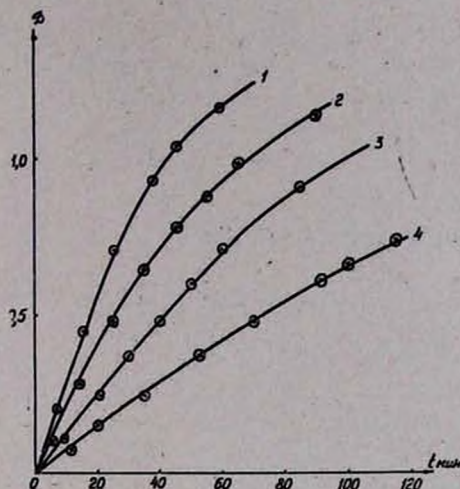


Рис. 4. Скорость накопления окрашенного продукта реакции в водно-этанольных растворах анилина. $[A]=0,05$ м./л. $[P]=0,009$ м./л. 1—37°; 2—31,5°; 3—25,6°; 4—17,3°.

В случае реакции анилин + персульфат калия не наблюдается ингибирования ни кислородом, ни виниловыми мономерами. Из этого следует, что изучаемая реакция не является цепной. С другой стороны, нами показано, что эта система поглощает NO [14], что является доказательством радикального механизма реакции [11]. Дробный порядок реакции по компонентам указывает на ее многостадийность.

Об уменьшении скорости окисления анилина в σ -аминофенол в 24%-ном растворе пропанола по сравнению с водным раствором было сообщено в работе [13]. Одной из причин замедления скорости расхода персульфата в водно-этанольном растворе (несмотря на параллельную реакцию окисления этанола) по сравнению с водным раствором может являться изменение полярности среды, как и в случае реакции дифениламина с персульфатом в водно-этанольной среде [11].

ԱՆԻԼԻՆԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ԵՎ ԶՐԱ-ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Հ. ԶԱԼԹԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է անիլինի և կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկան ջրային և ջրա-սպիրտային լուծույթներում:

Ցույց է տրված, որ թթվածինը և վինիլային մոնոմերները չեն ադորում ռեակցիայի արագության վրա:

Ռեակցիոն խառնուրդին էթանոլ ավելացնելիս (50% ըստ ծավալի) ռեակցիայի արագությունը նվազում է 4 անգամ և փոխվում է անիլինի օքսիդացման պրոդուկտի բնույթը: Զրային լուծույթում գոյանում է անիլին սև:

Պերսուլֆատի ծախսի արագությունը անիլինի լուծույթներում արտահայտված է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{dx}{dt} = K_{\text{էթ.}} (P)^{1/2} (A)^{3/2}$$

որտեղ ջրային լուծույթում՝

$$K_{\text{էթ.}} = 4,6 \cdot 10^{11} \exp(-12650/RT) \text{ ր}^{-2} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

և ջրա-սպիրտային լուծույթում՝

$$K_{\text{էթ.}} = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-13100/RT) \text{ ր}^{-2} \cdot \text{րոպե}^{-1},$$

Ցույց է տրված, որ լուծիչի բաղադրիչներից մեկը՝ էթանոլը ռեակցիայի ընթացքում ենթարկվում է ինդուցված օքսիդացման, վերածվելով քացախալդեհիդի:

Եզրակացված է, որ ռեակցիան սկսվում է ազատ ռադիկալների առաջացման փուլով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Willstätter, R. Majima, Ber., 43, 2588 (1910); R. Majima, J. Aozi, Ber., 44, 3080 (1911); R. Majima, Ber., 44, 229 (1911).
2. J. Piccard, Moutmollint, Helv. Chim. Acta, 6, 1021 (1923).
3. M. Barakat, M. Abdel-Wahab, J. Am. Chem. Soc., 78, 4685 (1956).
4. H. Tanaöe, Yakugaku Zasshi, 77, 161 (1957); 78, 410 (1958).
5. S. Goldsmidt, B. Wurzschnitt, Ber., 55, 3216 (1922).
6. H. Wieland, C. A., 5, 3286 (1911).
7. S. Goldsmidt, Strohenger, Ber., 55, 3220 (1922).
8. L. Horner, H. Yunkermann, Lieb. Ann., 597, 53 (1955).
9. L. Horner, W. Kirmse, Lieb. Ann., 597, 48 (1955).
10. P. Милютинская, X. Багдасарьян, ЖФХ, 34, 405 (1960).
11. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
12. D. Mohlner, R. Adams, W. Agrgesinger, J. Am. Chem. Soc., 84, 3618 (1962).
13. E. Behrman, J. Am. Chem. Soc., 85, 3478 (1963).
14. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, Докл. АН АрмССР, 47, 49 (1969).

УДК 541.127+542.943+547.551.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ С МЕТИЛ- И ДИМЕТИЛАНИЛИНАМИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1968

Изучена кинетика реакции N-метил- и N,N'-диметиланилинов с персульфатом калия в водно-этанольных, а в первом случае — также и в водно-ацетоновых растворах.

Показано, что с изменением природы органического соразтворителя с водой (при равной диэлектрической проницаемости смесей) кинетические параметры реакции метиланилина с персульфатом калия меняются. Показано также, что оба амина вызывают распад персульфата по радикальному механизму; при этом, реакция с диметиланилином имеет цепной характер.

На основании природы продуктов реакции при проведении ее как в отсутствии, так и в присутствии NO заключено, что окислению подвергаются в первую очередь атомы водорода у азота амина, а в случае третичного амина — *орто*- и *пара*-атомы водорода бензольного кольца. При этом в водно-этанольных смесях происходит индуцированное окисление этанола в ацетальдегид.

Получена корреляция между значениями начальных скоростей реакций окисления персульфатом указанных аминов, а также анилина, дифениламина и бензиламина со значениями потенциалов ионизации соответствующих аминов.

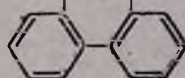
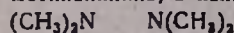
Рис. 5, библи. ссылок 14.

Взаимодействие алкиланилинов с перекисью бензоила изучено многими авторами.

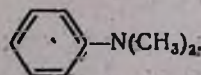
Хорнер и Швенк [1] предполагают, что взаимодействие алкиланилинов с перекисью бензоила протекает по схеме Гамбарьяна [2]. При этом по Хорнеру промежуточно образуется аминный ион-радикал.

Ряд авторов указывает, что продукты реакции диметиланилина с перекисью бензоила представляют собой сложную смесь различных соединений в значительной степени неизвестного строения, большая часть которых сохраняет функции ароматических аминов, участвуя наравне с исходным амином в разложении перекиси [3], причем в случае ряда ароматических аминов первый продукт окисления реагирует с перекисью быстрее, чем исходный амин [4, 5].

Исходя из наличия в продуктах реакции формальдегида и метиланилина, Хорнер и Швенк [1] предполагают, что окислению подвергаются метильные группы диметиланилина, а наличие в продуктах реакции *бис*-*о*-N-диметилбензидина



объясняется рекомбинацией радикалов



Бойланд и Симс [6] при окислении алкиланилинов персульфатом калия в щелочной среде (водно—ацетоновый раствор) выделили *о*-замещенный сульфозфир.

Галус и Адамс [7], изучая анодное окисление метил- и диметиланилинов, показали, что первым продуктом окисления метиланилина является диметилбензидин, а диметиланилина—тетраметилбензидин, которые в процессе дальнейшего окисления превращаются в соответствующие дикиноиды. Однако, если в *пара*-положении имеются метильные группы, то механизм реакции другой—окисляются *пара*-метильные группы с образованием соответствующих альдегида и кислоты.

Таким образом, можно заключить, что в зависимости от условий реакции окисление начинается либо отрывом водорода от метильных групп, у атома азота, либо от атома углерода в *пара*- и *орто*-положениях бензольного кольца.

Нами изучена кинетика окисления персульфатом калия метил- и диметиланилинов в водно—этанольном растворе с целью выяснения роли водородного атома у азота (окисление анилина в тех же условиях изучено нами ранее [8]).

Экспериментальная часть

Очистка персульфата калия и проверка степени его чистоты описана нами ранее [9].

Метиланилин марки „ч“ очищался трехкратной перегонкой в токе чистых азота или гелия при остаточном давлении 3—4 мм рт. ст. Диметиланилин марки „ч“ предварительно кипятили с ацетальдегидом в течение 5 часов, затем подвергали перегонке в атмосфере инертного газа и при пониженном давлении.

Каждую серию опытов проводили со свежеперегнанным амином.

Для определения степени протекания реакции применяли методику йодометрического титрования непрореагировавшего персульфата калия в пробе реакционной смеси. В случае метиланилина применяли также колориметрический способ определения относительной концентрации окрашенного продукта реакции. Работали со светофильтром № 3; пробу из реакционной смеси в 2 мл разбавляли 3,5 мл водно—этанольной или водно—ацетоновой смеси соответственно.

Кинетика реакции метиланилина с персульфатом калия

Опыты с изучением влияния кислорода воздуха на скорость реакции (определения и йодометрические, и колориметрические), показали, что исследуемая реакция индифферентна к кислороду воздуха; поэтому дальнейшее изучение кинетики проводили при доступе воздуха.

Растворитель: вода + этанол (50% по объему). Изучение зависимости скорости реакции от начальных концентраций реагентов в интервале $(5-20) \cdot 10^{-3}$ моль/л привело к выводу, что

$$W = K(P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right)^{3/2}.$$

Эффективная энергия активации реакции, определенная в интервале температур 17—37°, равна, $E_{\text{эф}} = 7,8$ ккал/моль.

Полярографически показано, что в ходе реакции формальдегид не образуется и происходит медленное накопление ацетальдегида.

Растворитель: вода + ацетон (45% по объему). Состав водно-ацетоновой смеси выбрали таким образом, чтобы диэлектрическая проницаемость ее была равна диэлектрической проницаемости 50%-ной водно-этанольной смеси [11].

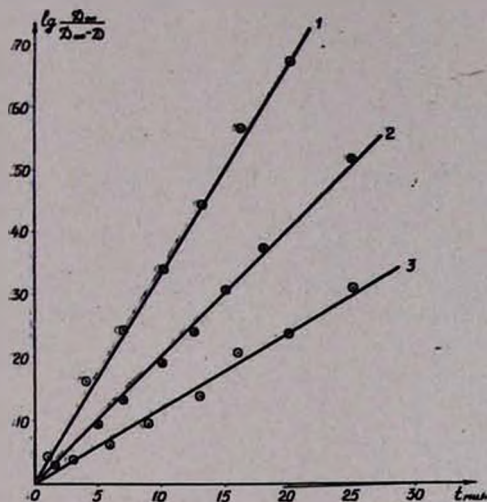


Рис. 1. Определение порядка реакции метиланилина — персульфат калия в водно-ацетоновом растворе по амину. $P = \text{const} = 0,005$ моль/л, $t = 32^\circ$. 1 — $[A] = 0,07$; 2 — $[A] = 0,05$; 3 — $[A] = 0,03$ моль/л.

Показано, что порядок реакции по отдельным компонентам равен 1 (в качестве примера см. рис. 1, где D — оптическая плотность раствора к моменту времени t , а D_∞ — после завершения реакции).

Температурная зависимость константы скорости реакции имеет вид:

$$K = 0,76 \cdot 10^9 \exp(-11400/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Кинетика реакции персульфата калия с диметиланилином в водно-этанольной среде

Изучение влияния кислорода воздуха и добавок винилацетата на скорость реакции показало, что и кислород воздуха, и винилацетат ингибируют изучаемую реакцию (рис. 2, 3). Чтобы исключить влияние кислорода, в дальнейшем работали в атмосфере инертного газа. Скорость реакции выражается уравнением:

$$W = K(P - x)(A - x),$$

$$K = 0,65 \cdot 10^{10} \exp(-12700/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{мин. (см. рис. 4).}$$

Полярографически в продуктах реакции ацетальдегид обнаружен, а формальдегид нет.

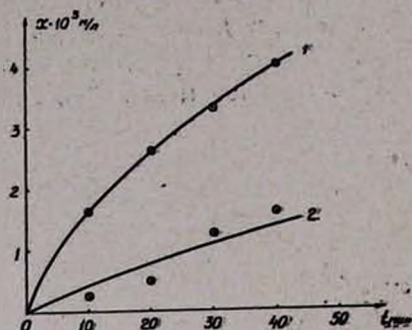


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха на скорость реакции диметиланилин—персульфат. $[A] = [P] = 0,01$ моль/л, $t = 32^\circ$. 1 — в среде инертного газа; 2 — на воздухе.

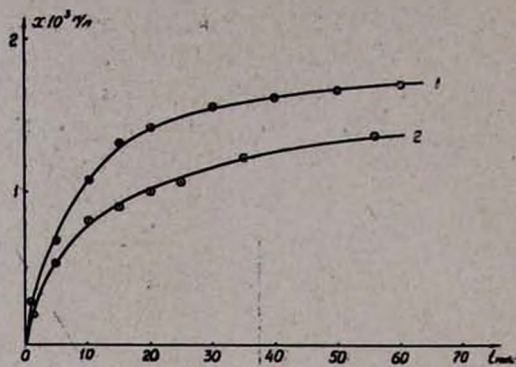


Рис. 3. Влияние добавок винилацетата на скорость реакции диметиланилин—персульфат. $[A] = [P] = 0,02$ моль/л, $t = 32^\circ$. 1 — без добавок винилацетата; 2 — с добавкой винилацетата.

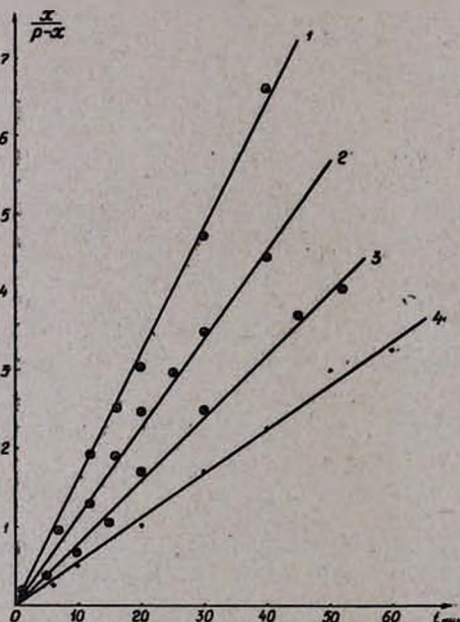


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции диметиланилин—персульфат от температуры. $[A] = [P] = 0,02$ моль/л. 1 — 37° ; 2 — 32° ; 3 — 27° ; 4 — 22° .

Обсуждение результатов

Из данных по кинетике реакции метиланилина в водно—этанольной и водно—ацетоновой [смесях] видно, что с изменением природы органического соразтворителя с водой (при постоянной диэлектрической проницаемости среды) кинетические параметры реакции меняются. Следует отметить, что аналогичное явление наблюдается также и в случае окисления персульфатом калия дифениламина [9].

Характер влияния кислорода воздуха, а также добавок виниловых мономеров на скорость реакций персульфата калия с метил- и диметиланилинами показывает, что только вторая реакция является радикально-цепной. С другой стороны, показано, что реакционные смеси персульфата калия с метил- и диметиланилинами поглощают моноокись азота и количественно образуют *п*-нитрозо-*N*-метиланилин и *п*-нитрозодиметиланилин соответственно [10]. Это свидетельствует о радикальном характере реакции и в случае метиланилина.

Отсутствие в продуктах реакции формальдегида (как в присутствии, так и в отсутствии NO) и образование указанных нитрозосоединений при проведении реакции в присутствии NO дают основание полагать, что метильные группы в реакции не участвуют. Окислению подвергаются в первую очередь атомы водорода у азота (анилин, метиланилин), а в случае третичного диметиланилина первый продукт окисления — *N,N*-тетраметилбензидин, образующийся в результате рекомбинации радикалов

-N(CH₃)₂ (не исключается возможность свободной валентности в *о*-положении), со вторым продуктом реакции HSO₄⁻ образует неустойчивую соль Вурстера, в дальнейшем также подвергающуюся окислению в соответствующие семихионон и хионон [7].

Таким образом, в отношении влияния ингибиторов, а также щелочи [12] анилин и метиланилин проявляют сходство между собой и с дифениламиноом [9]. С другой стороны, поведение диметиланилина в этих процессах аналогично поведению ранее изученного нами бензиламина [13].

В то же время все указанные амины имеют общее свойство — вызывать радикальный распад персульфата, что подтверждается наличием корреляции между значениями начальных скоростей указанных реакций в водно-этанольной среде и значениями потенциалов ионизации соответствующих аминов (см. рис. 5, где значения потенциалов ионизации взяты из работы [14]).

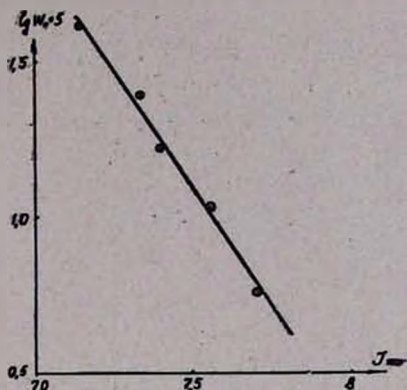


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления ароматических аминов персульфатом от потенциала ионизации соответствующих аминов.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ ԵՎ ՄԵԹԻԼ- ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐԻ
ԿԵՆՏԵԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԴՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի և մեթիլ- և դիմեթիլանիլին- ների ռեակցիաների կինետիկան ջրա-էթանոլային (իսկ առաջինը՝ նաև ջրա-ացետոնային) խառնուրդներում:

Ցույց է տրված, որ երկրորդային ամինի (մեթիլանիլին) ռեակցիան պերսուլֆատի հետ ունի ռադիկալային, բայց ոչ շղթայական բնույթ և նրա արագությունը ջրա-էթանոլային խառնուրդում արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W = K(P - x) \left(A - \frac{x}{2} \right)^{3/2}$$

ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան $E_{\text{էֆ}} = 7,8$ կկալ/մոլ:

Ջրա-ացետոնային խառնուրդում նշված ռեակցիայի կարգը ըստ կոմպոնենտների հավասար է 1, իսկ

$$K = 0,76 \cdot 10^8 \exp(-11400/RT) \text{ լ/մոլ} \cdot \text{րոպե},$$

Ցույց է տրված նաև, որ երրորդային ամինի (դիմեթիլանիլինի) ռեակցիան պերսուլֆատի հետ ունի ռադիկալային և շղթայական բնույթ: Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W = K(P - x)(A - x),$$

որտեղ

$$K = 0,65 \cdot 10^{10} \exp(-12700/RT) \text{ լ/մոլ} \cdot \text{րոպե},$$

նզրակացված է, որ թթվածնի, վինիլային մոնոմերների և հիմքի ազդեցությանը պերսուլֆատ-երկրորդային ամինի ռեակցիայի վրա նման է այդ ազդեցությանը նախկինում ուսումնասիրված պերսուլֆատ-անիլին ռեակցիայի վրա:

Դիմեթիլանիլինի վարքը տարբերվում է առաջնային և երկրորդային ամիններից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Horner, E. Schwenk, *Angew. Chem.*, 61, 411, 442 (1949).
2. S. Gambarian, *Ber.*, 42, 4003 (1909).
3. Փ. Գրաբակ, «Исследозание реакции между перекисью бензоила и диметиланилином в растворах» (канд. диссерт., Москва, 1955).
4. D. Graham, P. Mesrobian, *Can. J. Chem.*, 41, 2938 (1963).
5. E. Behrman, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2424 (1967).
6. E. Beyland, P. Sims, *J. Chem. Soc.*, 1958, 4158.
7. Z. Gelus, R. Adams, *J. Phys. Chem.*, 67, 862 (1963).

8. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 22, 288 (1969).
9. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).
10. Г. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 47, 49 (1969).
11. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Учен. зап. ЕГУ, (в печати).
12. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Учен. зап. ЕГУ (в печати).
13. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
14. J. J. Kaufmann, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., 82, 3262 (1960).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.8+546.32+546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНО-ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ
 $K_2CO_3-Ca(OH)_2-KOH-CaCO_3-H_2O$

II. РАСТВОРИМОСТЬ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$

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

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 28 V 1968

Изучена изотерма растворимости тройной системы $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$ при температуре 95° . Установлено, что при 95° в тройной системе $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$ из насыщенного раствора в твердую фазу переходит $KOH \cdot H_2O$ и $Ca(OH)_2$, а в точке эвтоники кристаллизуются оба компонента.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Тройная система $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$ складывается из двух двух-компонентных систем $KOH-H_2O$ и $Ca(OH)_2-H_2O$.

При изучении систем $K_2CO_3-KOH-H_2O$, $KOH-Ba(OH)_2-H_2O$ и $Ca(OH)_2-H_2O$ доказано существование при температуре 95° в донной фазе $KOH-H_2O$ [1] и $Ca(OH)_2$ [2]. Как показывают термодинамические расчеты, в присутствии воды более устойчивой фазой является $Ca(OH)_2$ [3], ввиду чего нами была исследована растворимость $Ca(OH)_2$ в воде в присутствии гидроокиси калия. Данные по растворимости $Ca(OH)_2$ в воде в присутствии гидроокиси калия в литературе отсутствуют.

Для выяснения влияния отдельных составляющих компонентов раствора на процесс выделения твердых фаз и определения эвтонических точек изучена растворимость трехкомпонентной системы $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$ при 95° .

Экспериментальная часть

Опыты проводились в гидротермальных бомбах из фторопласта емкостью 130 мл, помещенных в термостат [1]. Насыщенный раствор с избытком твердой фазы термостатировался непрерывным перемешиванием в течение 30 суток для полного перехода в состояние равновесия. При исследовании применяли гидроокиси калия и кальция марки „х.ч.“. Для контроля состояния равновесия опыты проводились параллельно и одновременно ставились глухие опыты с растворами KOH , концентрации которых соответствовали концентрациям растворов опытов без $Ca(OH)_2$. Общая щелочность раствора определялась титрованием 0,1 н раствором HCl в присутствии фенолфталеина и ме-

тилоранжа, а также фотометрически [4]. Кальций определялся объемным методом с применением 0,05 н раствора KMnO_4 [5].

После окончания опытов производились анализы жидкой и твердой фаз; состав последней определялся по методу „остатков“ Шрейнемакенса. Составы равновесных растворов приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

Данные по растворимости системы $\text{KOH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$ при 95°

Плотность растворов, г/см^3	Жидкая фаза				Осадок			Донная фаза
	% вес.		моли на 1000 г растворителя		% вес.			
	KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_2O расчтн.	
0,9630	—	0,07600	—	0,00102	—	—	—	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1,0170	3,57	0,00171	0,661	0,00023	4,09	19,77	76,44	.
1,0570	8,74	0,00150	1,710	0,00020	7,80	11,80	80,40	.
1,11345	10,12	0,00135	2,011	0,000183	10,02	17,90	72,08	.
1,1150	15,06	0,00136	3,166	0,000183	12,00	14,76	73,24	.
1,12831	20,09	0,00131	4,489	0,000177	15,35	13,07	71,58	.
1,1600	27,02	0,00125	6,611	0,000169	25,22	10,13	64,65	.
1,2018	34,18	0,00115	9,273	0,000155	32,00	14,84	53,16	.
1,3212	39,23	0,00098	11,528	0,00013	—	—	—	.
1,3510	46,61	0,00096	15,589	0,00013	41,68	14,37	43,95	.
1,4790	63,59	0,00057	31,187	0,000075	50,80	20,16	29,04	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
1,5780	64,10	—	31,900	—	—	—	—	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

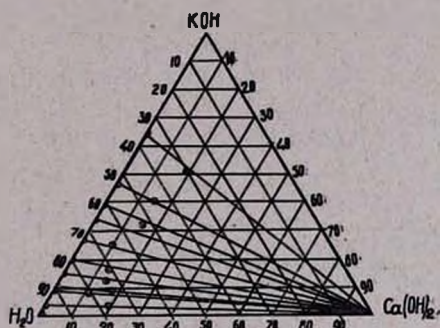


Рис.. Диаграмма растворимости тройной системы $\text{KOH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$. Изотерма 95° .

Как следует из данных таблицы, для растворимости системы $\text{KOH}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$, в эвтектической точке, соответствующей концентрациям $\text{KOH} - 63,59\%$ вес. и $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 0,00057\%$ вес., совместно кристаллизуются в твердой фазе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$K_2CO_3 - Ca(OH)_2 - CaCO_3 - H_2O$ ԳԱՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ
ՓՈԽԱԴԱՐՁ ՄԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

II. ԵՌԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ ՄԻՍՏԵՄԻ ԼՈՑԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ, Գ. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ սխառեմի լուծելիության իզոթերմը 95° -ում:

Ապացուցված է, որ $KOH - Ca(OH)_2 - H_2O$ եռակմպոնենտ սխառեմում պինդ ֆազում անջատվում են $KOH \cdot H_2O$ և $Ca(OH)_2$, իսկ էվտոնիկ կետում՝ երկուսի խառնուրդը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсисян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 22, 116 (1969).
2. А. В. Эдановский, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эзрохи, Е. И. Ляховская, Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем, Госхимиздат, Ленинград, 1963, стр. 2499, 2505.
3. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, Термодинамика силикатов, Изд. литературы по строительству, Москва, 1965, стр. 191.
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. 103.

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ

$$\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O} \text{ ПРИ } 30^\circ\text{C}$$

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

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 7 V 1968

Исследованием физико-химических свойств растворов (плотность, вязкость, удельная электропроводность, концентрация водородных ионов), а также определением кажущихся объемов осадков изучена система $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_2\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°; показано, что происходит образование гексабората кальция— $\text{CaB}_6\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, иньонита— $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, дибората кальция— $\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и впервые синтезированного бората кальция.

На основании кристаллооптических, термографических, рентгенографических исследований и фазовых анализов осадков установлено, что образуется новый борат состава $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{31} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 6. библ. ссылок 7.

Кальций образует целый ряд полиборатов, которые широко распространены в природе.

Искусственные бораты кальция были синтезированы Вант-Гоффом [1], Кешаном, Годе [2] методом двойного обмена между растворами соли кальция, буры и гидроокиси натрия. Николаевым [3] изучена тройная система $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25° ; показано, что происходит образование дибората кальция, иньонита и гексабората кальция. Рза-заде и Канф [4], изучив систему $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 45° , в твердой фазе получили тетрагидрат монобората кальция $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, девятиводный дикальцийгексаборат $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и гексаборат кальция $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вилли [5] впервые получил тетраборат кальция методом двойного обмена при температуре 70° между 0,2%-ным раствором буры и хлористым кальцием. Гартом и Брауном [6] кристаллизацией из водных растворов, содержащих борную кислоту и гидроокись кальция, гидротермально при $200-400^\circ$ получены $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Как видно из приведенных работ, для получения боратов с высоким содержанием кальция необходима высокая температура.

В настоящей работе нами изучено образование боратов кальция при взаимодействии борной кислоты с гидроксидом кальция в областях с более высокими концентрациями $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 30°.

Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов для синтеза боратов кальция были использованы окись кальция марки "ч.д.а.", борная кислота марки

„х.ч.“ и свободная от углекислого газа дистиллированная вода. Концентрация H_3BO_3 —33 г/л, соотношение $\text{B}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ в пределах $n=0,45-5,75$.

Смесь борной кислоты и свежеприготовленной гидроокиси кальция помещалась в стеклянные цилиндры, которые запаивались и перемешивались в течение 6 суток в воздушном термостате при температуре 30°. После перемешивания смеси оставлялись на отстой и кристаллизацию. Установление равновесия определялось экспериментально, анализами растворов. Продолжительность достижения равновесия системы составляла 6 месяцев. Осадок фильтровался через вакуум-фильтр и центрифугировался.

Производился химический анализ жидкой и твердой фаз; бор определялся титрованием раствором гидроокиси натрия в присутствии маннита, кальций — осаждением оксалатом аммония и титрованием перманганатом калия. Свободная окись кальция определялась глицератным методом — титрованием глицерата кальция бензойной кислотой [7]. Этот метод нами впервые применен для определения свободной окиси кальция в присутствии боратов кальция.

Фильтрат и осадок подвергались физико-химическому изучению. Удельная электропроводность фильтратов измерялась по мостовой схеме компенсационным методом, вязкость — капиллярным вискозиметром, плотность определялась пикнометром, pH фильтратов измерялся лабораторным pH-метром ЛПУ—1 при температуре 30°.

Осадки подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому и термографическому исследованию.

Опыты, проведенные при изотерме 30°, показали, что при различных исходных отношениях $\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ данные по растворимости, плотности, вязкости, электропроводности, pH растворов и кажущимся объемам осадков изменяются вполне закономерно.

По полученным кривым (рис. 1, 2, 3, 4) видно, что в интервале $n=0,45-5,75$ выделяются четыре области образования боратов: при $n=0,45-0,9$ выделяется неописанный в просмотренной нами литературе борат кальция, при $n=0,95-1,15$ образуется основной диборат кальция ($\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), при $n=1,15-5,0$ — иньоит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и при $n=5,0-5,75$ образуется гексaborат кальция ($\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Все указанные известные бораты кальция нами выделены в виде осадков. Для дибората, дикальцийгексaborата и гексaborата кальция были получены кристаллооптические, рентгеноструктурные, термографические константы, совпадающие с приведенными в литературе [1, 2, 3, 4].

Новый борат был получен из раствора 900 мл борной кислоты (с концентрацией 33 г/л) и 100 мл свежеприготовленного известкового молока с содержанием 18,5 г CaO. Смесь перемешивали в течение 6 суток и оставляли в термостате (при 30°) для отстоя и кристаллизации. Через 10 дней наблюдалось появление мелких кристаллов в виде призм. Систематически, через каждые 10 дней проводили

химический анализ растворов для установления равновесия системы; с течением времени наблюдался рост кристаллов. Равновесие достигалось через 3,5–4 месяца; полученный при этом плотный осадок с кристаллами величиной 2–3 мм содержал примесь избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая легко отделялась от кристаллов бората.

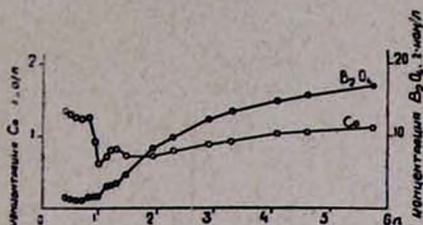


Рис. 1. Кривая растворимости системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30° .

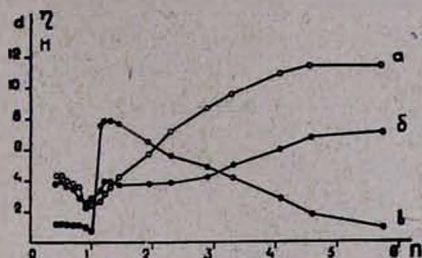


Рис. 2. Зависимость плотности (а), вязкости (б) и кажущегося объема осадка (в) от n .

При достижении равновесия фильтрат имел: $\text{pH}=12,0$, плотность (при 30°) — $1,003 \text{ г/см}^3$, вязкость — $1,0233 \text{ спз}$, удельную электропроводность — $0,00729 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и молярное соотношение $n = \frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,414$.

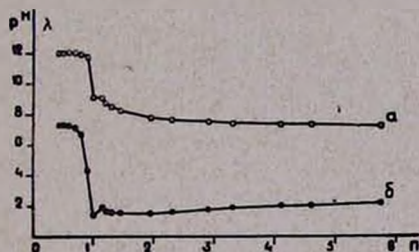


Рис. 3. Зависимость pH раствора (а) и удельной электропроводности (б) от n .

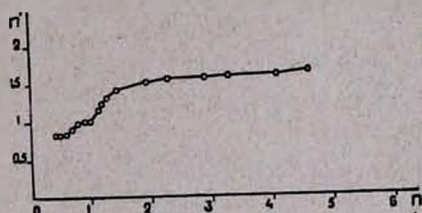


Рис. 4. Зависимость молярного отношения (n') осадка от исходного молярного отношения раствора (n).

Кристаллы нового бората, выделенные из смеси, имели состав $\text{CaO—}26,69$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{—}27,68$ и $\text{H}_2\text{O—}45,62\%$, что соответствует $6\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы нового бората кальция представлены идеальными призмами, у которых грань (010) более развита, чем грань (100); поэтому кристаллы кажутся пластинчатыми с ромбическими окончаниями, удлинение отрицательное ($N_c = 1,541$). Плотность обезвоженного гексакальцийдекабората ($\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21}$) при комнатной температуре составляет $2,00 \text{ г/см}^3$. Рентгенограмма его (рис. 6) отличается от рентгенограмм как исходных компонентов, так и известных боратов кальция. Термограмма (рис. 5) характеризуется эндотермическим эффектом, отвечающим началу обезвоживания при 75° , и экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при 670° .

Кривая обезвоживания кристаллогидрата нового бората кальция (гексакальцийдекаборат) получена на установке, снабженной кварцевыми весами и масляным термостатом. Определение проводили, через каждые 25° с продолжительностью выдержки 10 часов. Условия определения обеспечивали достижение постоянного веса при данной температуре.

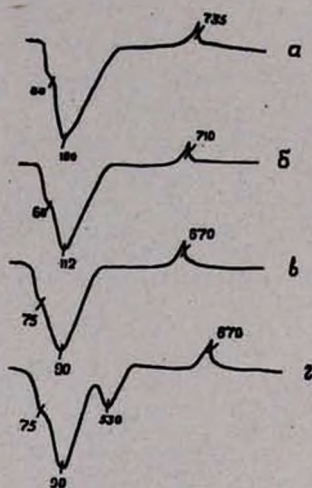


Рис. 5. Термограммы: иньонита $\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (а), дибората кальция $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), бората кальция состава $\text{Ca}_9\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (в), бората кальция с избытком гидрата окиси кальция $\text{Ca}_9\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (г).

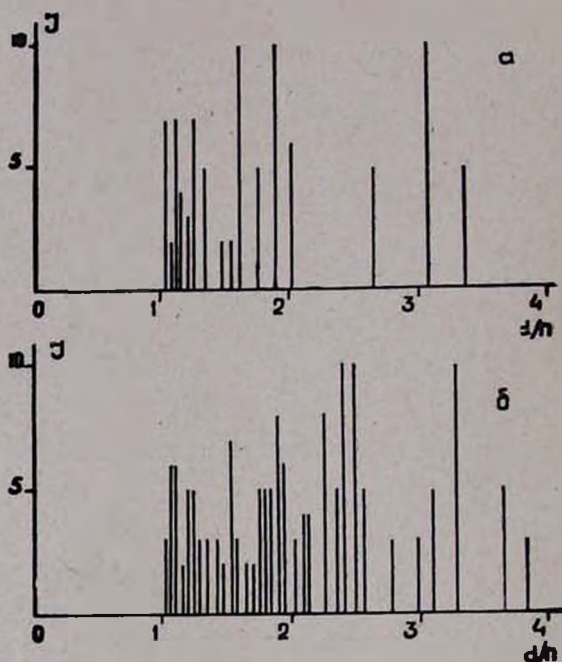


Рис. 6. Рентгенограмма дибората кальция (а) и бората $\text{Ca}_9\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (б).

По результатам обезвоживания при 450° полностью удаляется кристаллизационная вода, составляющая 45,63% от общего веса навески; при пересчете получается 32 моля воды на один моль $\text{Ca}_9\text{B}_{10}\text{O}_{21}$.

По данным обезвоживания видно, что гексакальцийдекаборат может находиться также в других гидратных формах с 27, 16, 6, 5, 2 и 1 молекулами воды.

$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻՋՈՒՆԲՐԱՐ 30°-ՈՒՄ

Հ. Ն. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒԲՆԱԶՅԱՆ, Ի. Մ. ՍԻՆԱՆՅԱՆ ԵՎ Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

$\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ սիստեմի լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների, ինչպես նաև նստվածքների 30° պայմաններում կատարած հետազոտություններով ցույց է տրված, որ գոլանում է կալցիումի հեքսա-րորատ— $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ինյուիտ— $\text{CaB}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, կալցիումի դիբորատ— $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և նոր սինթեզված $\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ միացությունները, Պինգ ֆադանների ունեցենոգրաֆիական, թերմոգրաֆիական և բյուրեղաօպտիկական հետազոտություններով պարզվել է, որ $\text{Ca}_6\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ միացության բյուրեղները իրենցից ներկայացնում են իդեալական պրիզմաներ, որոնց (010) եզրը ավելի է զարգացած, քան (100)-ը, բացասական երկարացումով ($N_c = 1,541$), էնդոթերմիկ (75°) և էկզոթերմիկ (670°) էֆֆեկտներով։ Ստացված ունեցենոգրաման նմանապես հաստատում է նշված նոր բորատի գոյությունը։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. Г. Вант-Гофф, Океанические соляные отложения, Химтеорет. Москва, 1936.
2. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1955, стр. 72—92.
3. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1947, стр. 96—102.
4. П. Ф. Рза-заде, К. Л. Канф, Азерб. хим. ж., № 6 (36), 91, (1964).
5. Ион Вилли, Пат. СРР кл. 1240 (с 01 в) № 43087 опубликовано 25.3.1965, Румыния, РЖХ 17 Л 90 П, 1966.
6. Р. В. Hart, С. S. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 1057.
7. А. С. Бурназян, А. Н. Карибян, И. М. Синаян, Арм. хим. ж., 22, 215 (1969).

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЗОЛОТА (III) НЕКОТОРЫМИ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и Д. А. МИКАЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 VII 1968

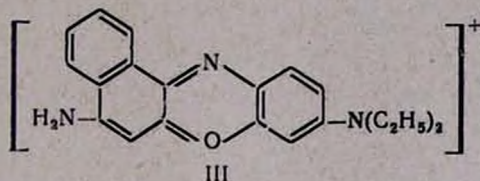
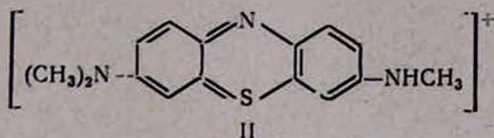
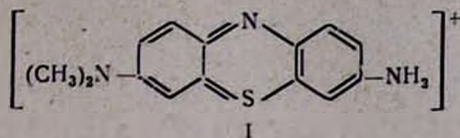
Изучено взаимодействие AuCl_4^- -иона с тиазиновыми красителями: диметилтионином и триметилтионином, а также с оксазиновым красителем—амино-нафтодиэтиламинофеноксиазином. Образующиеся соединения экстрагируются смесью дихлорэтана с трихлорэтиленом. Максимумы светопоглощения экстрактов наблюдаются при длине волны 645, 660, 645 нм, соответственно. Определена оптимальная кислотность водной фазы. Установлено, что AuCl_4^- -ион взаимодействует с упомянутыми красителями в молярном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих элементов.

Рис. 7, библиографических ссылок 10.

Для экстракционно-фотометрического определения золота используются основные красители трифенилметанового ряда: метиловый фиолетовый [1, 2], кристаллический фиолетовый [2] и метиленовый зеленый [3]. Для той же цели предложен из ксантоновых красителей—родамин Б [4]. Из красителей тиазинового ряда ранее были описаны метиленовый голубой [5, 6], толуйдиновый голубой и метиленовый зеленый [6].

Данная статья посвящена изучению возможностей применения для экстракционно-фотометрического определения золота (III) некоторых других тиазиновых красителей, отличающихся от ранее использованных содержанием и расположением метильных групп. В качестве подобных красителей исследованы диметилтионин (I) и триметилтионин (II).

Интересно было выяснить и различие в реакционной способности тиазиновых и оксазиновых красителей, что, по-видимому, могло быть обусловлено заменой атома серы в соответствующих соединениях атомом кислорода. С этой целью было изучено и взаимодействие AuCl_4^- -иона с оксазиновым красителем амино-нафтодиэтиламинофеноксиазином, кислая серноокислая соль которого известна под названием „нильский голубой А“ (III)



Экспериментальная часть

Растворы красителей готовили растворением точной навески красителя в соответствующем объеме воды.

Растворы золота(III) готовили растворением химически чистого металлического золота в царской водке с последующей денитрацией. Нормальность раствора устанавливали меркуроредуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [7]. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Среда во всех опытах была солянокислой. Объем водной фазы составлял 10 мл, объем органической — 10 мл. В качестве экстрагента применяли: дихлорэтан, трихлорэтилен, бензол, толуол, бутилацетат, изобутилацетат, изоамилацетат и др. Из них для извлечения соединения AuCl_4^- с красителем I наиболее подходящей оказалась смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом при соотношении 1:3. Смесь дихлорэтана с трихлорэтиленом (2:1) была применена при экстракции ассоциата AuCl_4^- -иона с красителем II, а та же смесь при соотношении 1:1 оказалась пригодной при использовании красителя III. Образующиеся соединения красителей с хлоридным комплексом золота(III) однократной экстракцией полностью переходят в экстракт. На рисунках 1, 2 и 3 приведены спектры поглощения указанных экстрактов.

Максимумы светопоглощения экстрактов ассоциатов AuCl_4^- -иона с катионами красителей I, II и III наблюдаются при длине волны 645, 660 и 645 нм, соответственно. Сравнительно небольшое светопоглощение отмечается и для экстрактов простых солей красителей при длине волны 645 нм, (диметилтионин), 660 нм (триметилтионин) и 630 нм („нильский голубой А“).

Вместе с тем оптическая плотность холостого опыта в указанной среде достаточно постоянна и не влияет на точность определения. Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зави-

симость величины оптической плотности экстрактов от рН водной фазы. В делительную воронку помещали 2,0 мл раствора золота, содержащего 10 мкг золота, и добавлением HCl создавали требуемое значение рН. Последнее контролировали потенциометрически. Затем

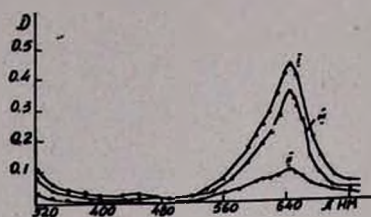


Рис. 1. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан — трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем I по отношению к экстрагенту; 2 — $1,37 \cdot 10^{-3}$ М раствора красителя I по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм.

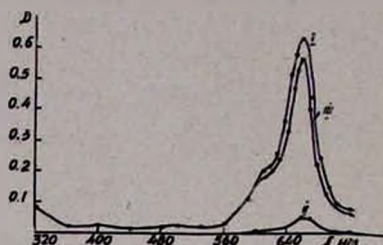


Рис. 2. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан — трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем II по отношению к экстрагенту; 2 — $3,27 \cdot 10^{-4}$ М раствора красителя II по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм.

добавляли 1 мл 0,04%-ного раствора диметилтионина (или 1 мл 0,01%-ного раствора триметилтионина и 1 мл 0,02%-ного раствора „нильского голубого“), разбавляли водой до 10 мл и взбалтывали 2—3 минуты с 10 мл смеси дихлорэтан—трихлорэтилен. После разделения фаз измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения исследуемого соединения. Раствором сравнения служил экстракт соответствующего красителя. Из приведенных на рисунке 4 данных следует,

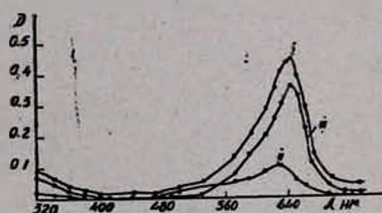


Рис. 3. Кривые светопоглощения экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем III; 2 — $4,82 \cdot 10^{-4}$ М раствора красителя III по отношению к экстрагенту; 3 — дифференциальная кривая (рН $\approx 1,0$, $l = 10$ мм).

что оптимальная кислотность для всех трех красителей почти одинакова (рН $\approx 1,0$). Интервал оптимальной кислотности для красителей I и III может быть расширен вплоть до 0,5 н HCl .

В случае с красителем II максимальная оптическая плотность получается при рН=2. Однако, учитывая

высокую кислотность золотосодержащих растворов, в дальнейшем исследование со всеми тремя красителями проводилось при рН $\approx 1,0$. При изменении кислотности в указанных на графиках интервалах максимумы светопоглощения не смещаются, что указывает на образование только одного соединения.

Для практически полного извлечения AuCl_4^- -иона и достижения постоянного значения оптической плотности достаточно применять тридцатикратный избыток красителя I и десятикратный избыток красителей II и III.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в широком интервале концентрации (рис. 5).

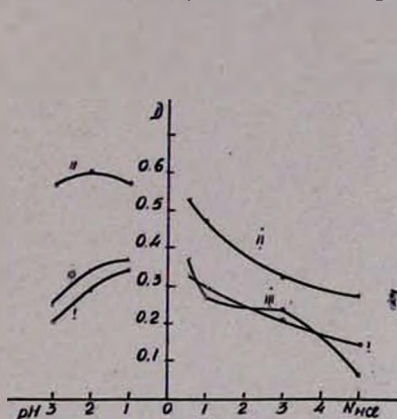


Рис. 4. Оптическая плотность экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен) в зависимости от кислотности водной фазы (среда солянокислая): 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем I по отношению к экстракту красителя I; 2 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем II по отношению к экстракту красителя II; 3 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем III по отношению к экстракту красителя III ($l=10$ мм).

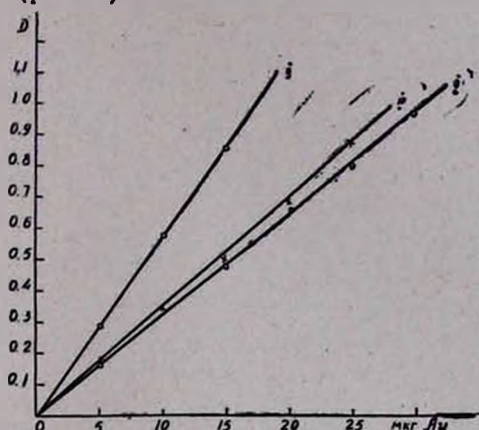


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов (дихлорэтан—трихлорэтилен) от концентрации соединения AuCl_4^- -иона с красителем: 1 — I; 2 — II; 3 — III.

Калибровочные графики строили в следующих условиях. К водному раствору, содержащему 1—30 мкг Au, добавляли необходимое количество HCl и по 1 мл 0,04%-ного раствора красителя I, 0,01%-ного раствора красителя II или 0,02%-ного раствора красителя III. Затем встряхивали 2—3 минуты с 10 мл соответствующей экстрагирующей смеси. Экстракты отделяли в сухие пробирки и через 5—10 минут измеряли их оптическую плотность в 1,0 см кюветах по отношению к экстракту „глухого опыта“. Кажущиеся коэффициенты молярного светопоглощения экстрактов соединения AuCl_4^- , рассчитанные на основании соответствующих калибровочных графиков, равны: с красителем I — 68.000, с красителем II — 112.000 и красителем III — 72.000. Окраска указанных экстрактов очень устойчива и сохраняется без изменения 15—20 часов. Все три красителя взаимодействуют с AuCl_4^- -ионом в молярном соотношении 1:1, что было установлено следующими тремя методами:

а) *Метод изомолярных серий.* Молярное отношение при взаимодействии AuCl_4^- -иона с исследуемыми красителями было установ-

лено при суммарных молярных концентрациях компонентов $1,27 \cdot 10^{-4}$ и $2,54 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 6). При определении отношения катиона красителя I к AuCl_4^- -аниону в образующемся соединении оптическая плотность изменялась незакономерно, вследствие чего пришлось ограничиться двумя нижеприведенными методами.

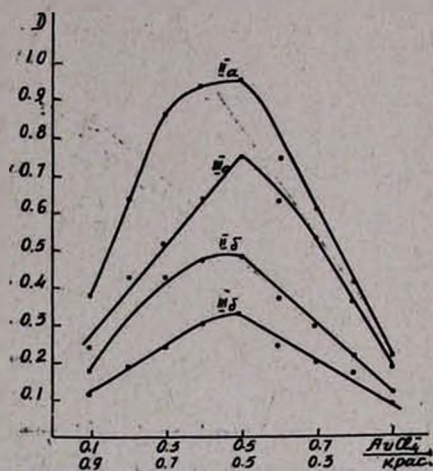


Рис. 6. Определение состава соединения AuCl_4^- -иона с красителем II и III методом изомолярных серий.

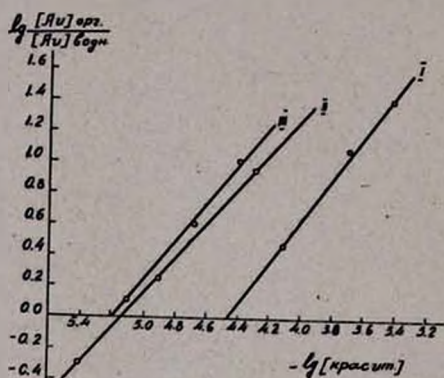


Рис. 7. Логарифмический график зависимости образования ассоциата AuCl_4^- от концентрации красителя: 1—I; 2—II; 3—III. $[\text{AuCl}_4^-]_{\text{орг.}}$ — концентрация AuCl_4^- -иона или красителя в органической фазе; $[\text{AuCl}_4^-]_{\text{водн.}}$ — концентрация AuCl_4^- -иона в водной фазе; [краситель] — равновесная концентрация красителя в водной фазе.

б) *Метод сдвига равновесия.* В этом случае были использованы результаты зависимости экстракции образующегося соединения от концентрации красителей. Полученные данные были проанализированы методом, аналогичным методу сдвига равновесия [8]. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 7).

в) *Препаративный метод* [9]. Определялось отношение концентрации AuCl_4^- -иона и основного красителя в органической фазе после выпаривания соответствующего экстракта на водяной бане досуха. Остаток растворяли в воде, разбавляли в 25 мл колбе до метки и по предварительно заготовленному графику (для водных растворов красителя) находили содержание красителя, перешедшего в органическую фазу, с учетом поправки на его экстрагируемость в холостом опыте.

В условиях образования комплекса AuCl_4^- с вышеперечисленными реагентами изучено также влияние некоторых сопутствующих ионов.

Определению не мешают заметно превосходящие золото(III) количества меди, селена(IV), теллура(IV), железа и др. ионов. Мешают ионы цинка и свинца.

ՈՍԿՈՒ (III) ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԻՄՆԱՑԻՆ ՆԵՐԿԵՐՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է AuCl_4^- -իոնի փոխազդեցությունը թիագինային շարքի ներկեր՝ դիմեթիլթիոնինի և տրիմեթիլթիոնինի հետ, ինչպես նաև օքսազինային շարքի ներկ՝ ամինա-նաֆթադիէթիլամինաֆենօքսիադինի հետ:

Ստացված միացությունը էքստրակտվում է դիքլորէթանի և տրիքլորէթիլենի խառնուրդով: Օրգանական էքստրակտների լուսակլանման մաքսիմումները համապատասխանում են 645, 660 և 645 նմ: Որոշվել է ջրային ֆազի օպտիմալ թթվության մարզը: Հաստատվել է, որ AuCl_4^- -իոնը փոխազդում է վերոհիշյալ ներկերի հետ 1:1 մոլային հարաբերությամբ: Ուսումնասիրվել է նաև ուղեկցող էլեմենտների ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Ducret, H. Maurel, *Analyt. Chim. Acta*, 21, 74 (1959).
2. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, *Труды Казахского института минерального сырья*, 3, 289 (1960).
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян Д. А. Микаелян, *ДАН АрмССР*, 56, № 1, 15 (1968).
4. B. J. Mac Nulty, L. D. Wollard, *Analyt. Chim. Acta*, 19, 154 (1955); H. Onishi *Microchem. Acta*, № 1, 9 (1959).
5. Н. Гангев, Б. Атанасова, *ЖАХ*, 22, 274 (1967).
6. В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, *Арм. хим. ж.*, 21, 829 (1968).
7. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, *Зав. лаб.*, 18, 1066 (1952).
8. А. К. Бабко, *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
9. F. Culkin, J. P. Riley, *Analyt. Chim. Acta*, 24, 413 (1961).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.69+547.514.1

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XVIII. НЕКОТОРЫЕ 1-АЛКИЛАМИНОМЕТИЛ-1-(*n*-АЛКОКСИ-
 ФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТАНЫ

А. Л. МНДЖОЯН, М. Г. ЦИНКЕР и Н. Е. АКОПЯН

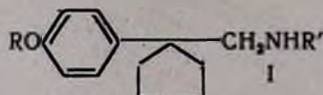
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Получены некоторые *N*-алкиламины с ароматическими и алициклическими радикалами. По данным фармакологических исследований, вещества проявляют слабо выраженные никотинолитические свойства.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Целью настоящей работы являлось получение небольшого гомологического ряда вторичных аминов общей формулы (I)



для исследования их фармакологических свойств.

В качестве исходных продуктов были использованы нитрилы *n*-алкоксифенилциклопентанкарбоновых кислот, которые, в свою очередь, получались конденсацией соответствующих *n*-алкоксифенилацетонитрилов с 1,4-дибромбутаном в присутствии едкого натра [1] в отличие от описанного в литературе метода, авторы которого проводили реакцию в присутствии амида натрия [2].

Из полученных соединений в литературе описаны нитрилы 1-(*n*-метокси-) и 1-(*n*-этоксифенил)циклопентанкарбоновых кислот [2], синтезы которых воспроизведены с целью пополнения гомологического ряда конечных аминов.

Нитрилы восстанавливались алюмогидридом лития. Из полученных аминов в литературе описаны *n*-метокси- и *n*-этоксипроизводные [2]. Путем взаимодействия первичных аминов с алкилбромидом получались бромистоводородные соли вторичных аминов, которые затем обработкой щелочью выделялись в виде оснований.

Исследование фармакологических свойств бромистоводородных солей конечных аминов проводилось на наркотизированных кошках и

белых мышах. На кошках исследовалось влияние препаратов на дыхание, кровяное давление и на холинореактивные структуры вегетативных ганглиев. На мышах изучалось общее действие, токсичность и противосудорожное действие препаратов.

Большинство соединений при внутривенном введении наркотизированным кошкам в дозе 2—3 мг/кг вызывает кратковременное понижение кровяного давления, на дыхание не оказывает особого влияния. Действие препаратов на холинореактивные структуры вегетативных ганглиев определялось их способностью изменять гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва и внутривенным введением ацетилхолина, а также влиянием препаратов на гипотензивный эффект субехолина.



Рис. 1. Влияние препарата 8090 (бромгидрата этил-[1-(*п*-пропоксифенил) циклопентилметил]-амин) на дыхание, кровяное давление наркотизированной кошки и на эффект субехолина (D_6). Сверху вниз: дыхание, кровяное давление, отметка введения и времени. Препарат в дозе 3 мг/кг уменьшает эффект субехолина как на дыхание, так и на кровяное давление на 75%.

Данные исследований свидетельствуют о том, что соединения в дозах 1—3 мг/кг уменьшают на 20—80% эффект субехолина (повышение кровяного давления и возбуждение дыхания), проявляя нередко выраженное никотинолитическое действие (рис. 1). В тех же дозах они не изменяют депрессорного действия ацетилхолина или не обладают мускаринолитическими свойствами (рис. 2). Влияние препаратов на парасимпатические ганглии определялось их действием на гипотензивный эффект, вызванный электрическим раздражением шейного участка блуждающего нерва. Опыты показали, что в дозе 1—3 мг/кг веса животного они уменьшают гипотензивный эффект на 30—75% (рис. 3).

Общее действие и токсичность изучались на белых мышах при внутрибрюшинном введении препаратов в дозах 50—100 мг/кг. Вещества проявляют выраженную токсичность.

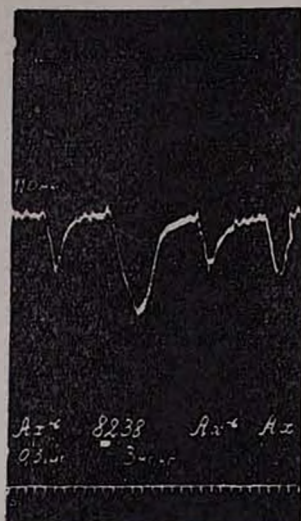


Рис. 2. Влияние препарата 8238 (бромгидрата пропила-1-(п-изопропоксибензил)-циклопентилметил]-амин) на гипотензивный эффект, вызванный внутривенным введением ацетилхолина; опыт на наркотизированной кошке. Препарат в дозе 3 мг/кг вызывает кратковременное понижение кровяного давления; на эффект ацетилхолина не оказывает влияния,

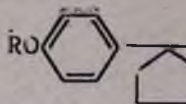


Рис. 3. Влияние препарата 8090 на гипотензивный эффект, вызванный раздражением блуждающего нерва на шее. Опыт на наркотизированной кошке. Препарат в дозе 3 мг/кг уменьшает эффект от раздражения блуждающего нерва на 60%.

Исследование противосудорожной активности проводилось на белых мышах. Судороги вызывались коразолом, никотином, ареколином, а также электрическим током. Изученные соединения в основном не оказывали влияния на судороги, вызванные химическими агентами. Отдельные соединения несколько уменьшали, скорее видоизменяли, характер электросудорог.

Экспериментальная часть

1-(п-Алкоксибензил)-1-цианоциклопентаны. К смеси 20 г измельченного едкого натра и 0,14 моля п-алкоксибензилацетонитрила при перемешивании и слабом нагревании прибавляют 32 г 1,4-дибромбутана так, чтобы температура реакционной смеси не повышалась



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃	70,7	135—140/3*	C ₁₃ H ₁₅ NO	1,0862	1,5360
C ₂ H ₅	73,2	158—162/3**	C ₁₄ H ₁₇ NO	1,0548	1,5291
C ₃ H ₇	73,6	178—182/3	C ₁₅ H ₁₉ NO	1,0417	1,5250
изо-C ₃ H ₇	72,5	156—160/3	C ₁₅ H ₁₉ NO	1,0408	1,5240
C ₄ H ₉	74,2	188—193/3	C ₁₆ H ₂₁ NO	1,0248	1,5220
изо-C ₄ H ₉	72,8	166—170/3	C ₁₆ H ₂₁ NO	1,0309	1,5172

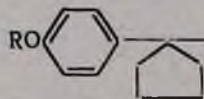
* По литературным данным [2] т. кип. 150—153°/6 мм.

** По литературным данным [2] т. кип. 135—140°/0,3 мм.

Таблица 1

CN

MR _D		А н а л и з, %					
вычислено	найдено	С		Н		N	
		вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
57,82	57,77	77,53	77,52	7,50	7,60	6,95	6,72
62,44	62,95	78,10	78,42	7,95	8,29	6,50	6,78
67,06	67,46	78,56	78,54	8,35	8,10	6,10	5,82
67,06	67,41	78,56	78,76	8,35	8,46	6,10	6,00
71,68	72,42	78,97	79,11	8,69	8,47	5,75	6,06
71,68	71,43	78,97	78,61	8,69	8,91	5,75	5,49



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃	85,8	126—130/3*	C ₁₃ H ₁₉ NO	1,0548	1,5467
C ₂ H ₅	80,9	121—125/3**	C ₁₄ H ₂₁ NO	1,0229	1,5342
C ₃ H ₇	79,8	155—160/3	C ₁₅ H ₂₃ NO	1,0163	1,5322
изо-C ₃ H ₇	84,4	138—142/3	C ₁₅ H ₂₃ NO	1,0143	1,5302
C ₄ H ₉	87,1	169—173/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	1,0032	1,5290
изо-C ₄ H ₉	75,4	160—165/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	1,0012	1,5267

* По литературным данным [2] т. кип. 125—130°/3 мм.

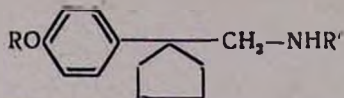
** По литературным данным [2] т. кип. 115—120°/2 мм.

Таблица 2

 CH_2NH_2

MR_D		А н а л и з, %					
вычислено	найдено	С		Н		N	
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
61,49	61,69	76,05	75,83	9,32	9,50	6,82	6,86
66,11	66,67	76,66	76,82	9,60	9,63	6,38	6,51
70,73	71,17	77,20	76,89	9,93	9,73	6,00	5,75
70,73	71,10	77,20	77,01	9,93	9,62	6,00	6,25
75,35	76,05	77,68	77,50	10,19	10,40	5,66	5,83
75,35	76,10	77,68	77,42	10,10	9,88	5,66	5,42

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. бромгид- рата, °C
							вычислено	найдено	C		H		N		
									вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	
CH ₃	CH ₃	72,3	123—125/3	C ₁₄ H ₂₁ NO	1,0439	1,5415	66,29	66,08	76,66	76,83	9,60	9,40	6,38	6,66	—
CH ₃	C ₂ H ₅	65,3	138—140/3	C ₁₅ H ₂₃ NO	0,9917	1,5247	70,92	71,49	77,20	77,52	9,93	9,82	6,00	5,82	138—139
CH ₃	C ₃ H ₇	62,4	143—145/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	0,9955	1,5222	75,54	75,78	77,68	77,53	10,19	10,48	5,66	5,96	141—142
C ₂ H ₅	CH ₃	72,8	137—140/3	C ₁₅ H ₂₃ NO	1,0075	1,5320	70,92	71,57	77,20	77,26	9,93	10,05	6,00	6,27	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	64,5	130—132/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	0,9898	1,5268	75,54	76,07	77,68	77,95	10,19	10,41	5,66	5,43	150—151
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	63,8	135—137/3	C ₁₇ H ₂₇ NO	0,9845	1,5198	80,16	80,66	78,11	78,27	10,41	10,32	5,36	5,65	155—156
C ₃ H ₇	CH ₃	71,6	147—149/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	1,0178	1,5343	75,54	75,58	77,68	77,65	10,19	10,37	5,66	5,42	—
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	63,2	150—152/3	C ₁₇ H ₂₇ NO	0,9815	1,5170	80,16	80,54	78,11	78,18	10,41	10,46	5,36	5,24	160—161
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	65,6	156—159/3	C ₁₈ H ₂₉ NO	0,9800	1,5202	84,77	85,45	78,08	78,15	10,60	10,42	5,08	5,40	164—165
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	74,2	137—139/3	C ₁₆ H ₂₅ NO	1,0018	1,5262	75,54	75,79	77,68	77,83	10,19	10,49	5,66	5,72	—
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	62,3	142—144/3	C ₁₇ H ₂₇ NO	0,9809	1,5189	80,16	80,84	78,11	78,17	10,41	10,63	5,36	5,14	150—151
изо-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	63,7	146—148/3	C ₁₈ H ₂₉ NO	0,9743	1,5160	84,77	85,35	78,08	77,97	10,60	10,43	5,08	5,25	153—154
C ₄ H ₉	CH ₃	73,8	156—158/3	C ₁₇ H ₂₇ NO	0,9895	1,5243	80,16	80,64	78,11	78,32	10,41	10,34	5,36	5,60	—
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	64,6	162—164/3	C ₁₈ H ₂₉ NO	0,9704	1,5166	84,77	85,47	78,08	78,42	10,60	10,65	5,08	5,37	169—170
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	63,6	170—172/3	C ₁₉ H ₃₁ NO	0,9676	1,5128	89,39	89,85	78,84	78,62	10,72	10,76	4,83	4,88	177—178
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	71,5	148—150/3	C ₁₇ H ₂₇ NO	0,9942	1,5270	80,16	80,70	78,11	77,97	10,41	10,60	5,36	5,61	—
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	61,6	155—157/3	C ₁₈ H ₂₉ NO	0,9656	1,5130	84,77	85,52	78,08	77,96	10,60	10,85	5,08	5,35	160—161
изо-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	62,7	160—162/3	C ₁₉ H ₃₁ NO	0,9672	1,5168	89,39	90,38	78,84	78,51	10,79	10,68	4,83	4,86	173—174

выше 50—55°. Через 30 минут после окончания прибавления поднимают температуру до 90° и выдерживают реакционную смесь при этой температуре 8—10 часов. После охлаждения приливают 100 мл воды и 150 мл дихлорэтана, отделяют дихлорэтановый слой, водный экстрагируют дихлорэтаном, присоединяют к основному продукту и промывают водой до нейтральной реакции. Высушивают над прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

1-(п-Алкоксифенил)-1-аминометилциклопентаны. К 0,4 моля алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира при перемешивании медленно прикапывают раствор 0,1 моля 1-(п-алкоксифенил)-1-цианогидрида в 50 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления нагревают реакционную смесь 5—6 часов и при охлаждении, не переставая перемешивать, осторожно по каплям приливают 70—80 мл воды и 30 мл 40%-ного раствора едкого натра. Отфильтровывают осадок, промывают эфиром, соединенные эфирные экстракты высушивают над едким кали, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

1-(п-Алкоксифенил)-1-алкиламинометилциклопентаны. К раствору 0,1 моля 1-(п-алкоксифенил)-1-аминометилциклопентана в 150 мл абсолютного эфира при охлаждении льдом медленно приливают 0,2 моля соответствующего бромистого алкила в 50 мл того же растворителя. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем осторожно нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Выпавшую в осадок бромистоводородную соль отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из 70%-ного этилового спирта. Для выделения свободного вторичного амина бромгидрат разлагают 20%-ным раствором едкого натра при 20-минутном нагревании на водяной бане. Выделившийся свободный амин экстрагируют 2 раза эфиром и сушат над прокаленным сульфатом натрия. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ 1-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱՄԵԹԻԼ-1-(պ-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՆՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՆԴՅԱՆ, Մ. Գ. ՑԻՆՋԵՐ ԵՎ Ն. Ե. ԱԿՈՊՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքը նվիրված է ալկիլ, արոմատիկ և ալիցիկլիկ ռադիկալներ պարունակող երկրորդային ամինների ոչ մեծ համոլոգիական շարքի սինթեզին և նրանց ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրությանը: Կծու նատրիումի ներկայությամբ 1,4-դիբրոմբուտանի հետ պ-ալկոքսիֆենիլացետոնիտրիլների կոնդենսմամբ ստացել ենք պ-ալկոքսիֆենիլ ցիկլոպենտանկար-

րոնաթթուների նիտրիլներ, որոնք վերականգնել ենք լիթիումի ալյումահիդրիդով մինչև համապատասխան ամիններ, Առաջնային ամինները ալկիլբրոմիդների հետ փոխազդելով ստացել ենք երկրորդային ամինների բրոմջրածնական աղերը, որոնք հիմքերով մշակելով վեր են ածվել համապատասխան երկրորդային ամիններ:

Ուսումնասիրվել է ամինների բրոմջրածնական աղերի ազդեցությունը կատոնների շնչառության, արյան ճնշման և վեգետատիվ գանգլիանների խոլինառնակտիլ սիստեմների վրա: Սպիտակ մկների վրա ուսումնասիրվել է ընդհանուր ազդեցությունը՝ թունավորությունը և հակացնցումային ազդեցությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, Г. Т. Татевосян, С. Г. Азбалаян, ДАН АрмССР, ХН, 17, № 2, 93 (1958).
2. С. И. Сергеевская, К. В. Левшина, ЖОХ, 28, 1845 (1958).

ПОЛУЧЕНИЕ α -АЛКИЛ- δ -АМИНО- γ -ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

М. Т. ДАНГЯН, С. В. АРАКЕЛЯН и Ж. Г. БОЯДЖЯН

Ереванский государственный университет

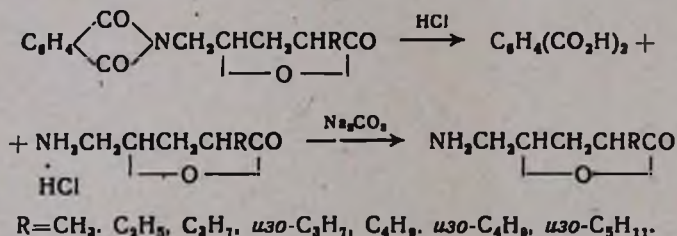
Поступило 2 III 1965

Гидролизом α -алкил- δ -фталимидо- γ -валеролактонов соляной кислотой получены соответствующие α -алкил- δ -амино- γ -валеролактоны, идентифицированные в виде гидрохлоридов и пикратов.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

В последнее время определенное внимание уделяется разработке новых методов получения аминокислот, обладающих биологической активностью. Описан синтез δ -амино- γ -валеролактонов, исходя из 3-амино-1,2-эпоксипропанов и малоновой кислоты [1].

Нами разработан метод получения α -алкил- δ -амино- γ -валеролактонов путем гидролиза α -алкил- δ -фталимидо- γ -валеролактонов. Обработкой полученных хлористоводородных солей α -алкил- δ -амино- γ -валеролактонов раствором соды [2] получены соответствующие аминокислоты в виде крайне гигроскопических кристаллов:

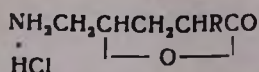


Для идентификации получены соответствующие пикраты.

Экспериментальная часть

Хлористоводородные соли α -алкил- δ -амино- γ -валеролактонов. Смесь 0,0116 моля α -алкил- δ -фталимидо- γ -валеролактона и 30 мл соляной кислоты нагревали 4 часа при температуре кипения. После охлаждения отфильтровывали полученный осадок фталевой кислоты (т. пл. 191—192°). Фильтрат выпаривали на водяной бане. Полученные светложелтые кристаллы при однократном промывании абсолютным эфиром белеют. Данные о полученных хлористоводородных солях аминокислот приведены в таблице 1.

Таблица 1

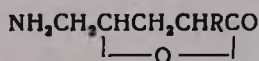


R	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %								Молекулярная формула
			C		H		N		Cl		
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	92	146—8	43,70	43,50	7,36	7,25	8,61	8,45	21,80	21,45	C ₈ H ₁₃ O ₂ NCI
C ₂ H ₅	90	152	47,00	46,79	7,62	7,79	7,98	7,79	19,80	19,77	C ₇ H ₁₄ O ₂ NCI
C ₃ H ₇	85	155	49,60	49,61	8,21	8,26	7,38	7,23	18,48	18,34	C ₈ H ₁₆ O ₂ NCI
н-С ₃ -C ₃ H ₇	89	150—1	49,36	49,61	8,26	8,26	7,50	7,23	18,04	18,34	C ₈ H ₁₆ O ₂ NCI
C ₄ H ₉	92	154—5	52,17	52,04	8,50	8,67	7,05	6,73	16,80	17,10	C ₉ H ₁₉ O ₂ NCI
н-С ₄ -C ₄ H ₉	88	148	51,87	52,04	8,83	8,67	6,80	6,74	16,74	17,10	C ₉ H ₁₉ O ₂ NCI
н-С ₅ -C ₅ H ₁₁	95	156—7	54,08	54,17	9,34	9,02	6,34	6,32	16,01	16,02	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ NCI

α-Алкил-δ-амино-γ-валеролактоны. К раствору 0,011 моля хлористоводородной соли аминолактона в 15 мл дистиллированной воды прибавляли 0,0056 моля соды в 20 мл воды. Перемешивали и оставляли 20 минут при комнатной температуре. Отфильтровывали и выпаривали воду на водяной бане. Остаток растворяли в абсолютном спирте и фильтровали. После выпаривания спирта остаток кристаллизовался в вакууме. Кристаллы весьма гигроскопичны, хорошо растворимы в воде, спирте, не растворимы в эфире, бензоле, толуоле. Полученные пикраты *α*-алкил-δ-амино-γ-валеролактонов имеют высокие точки плавления.

Данные о δ-аминолактонах и их пикратах приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	Выход, %	А н а л и з, %					Молекулярная формула	
		N		п и к р а т ы		т. пл., °C	аминолактона	пикрата
		найденно	вычислено	найденно	вычислено			
CH ₃	80	10,62	10,90	15,50	15,73	215—218	C ₆ H ₁₁ O ₃ N	C ₁₂ H ₁₄ O ₆ N ₄
C ₂ H ₅	85	9,60	9,79	15,16	15,08	232—233	C ₇ H ₁₃ O ₃ N	C ₁₃ H ₁₆ O ₆ N ₄
C ₃ H ₇	83	8,45	8,91	14,31	14,50	240—2	C ₈ H ₁₅ O ₃ N	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ N ₄
изо-C ₃ H ₇	87	8,80	8,91	14,77	14,50	225—8	C ₈ H ₁₅ O ₃ N	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ N ₄
C ₄ H ₉	85	8,02	8,18	14,50	14,00	250—1	C ₉ H ₁₇ O ₃ N	C ₁₅ H ₂₀ O ₆ N ₄
изо-C ₄ H ₉	80	7,94	8,18	14,30	14,00	230—1	C ₉ H ₁₇ O ₃ N	C ₁₅ H ₂₀ O ₆ N ₄
изо-C ₅ H ₁₁	85	7,38	7,56	13,42	13,52	229—31	C ₁₀ H ₁₉ O ₃ N	C ₁₆ H ₂₂ O ₆ N ₄

α-ԱԼԿԻԼ-Ն-ԱՄԻՆԱ-Դ-ՎԱԼԵՐՈԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ ԵՎ Ժ. Գ. ԲՈՅԴՅԱՆ

Ա Մ Փ Ա Փ Ա Վ

α-Ալկիլ-ն-ֆթալիմիդա-դ-վալերոլակտոններն աղաթթվով ենթարկում են հիդրոլիզի և բարձր ելքով առաջացնում են α-ալկիլ-ն-ամինա-դ-վալերոլակտոնների քլորհիդրատներ, որոնք սողալի լուծույթով մշակելիս լավ ելքերով վեր են ածվում համապատասխան ամինալակտոնների, վերջիններս բնութագրվել են պիրատոների ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Rothstein, R. Blivac, O. Stoven, Bull. soc. chim., Fr., 1953, 401.
2. Corti, Герм. пат. 301499 [Frdl., 13, 202 (1916—1921)]; Брит. пат., 106081; [С. А., 11, 3042 (1917)]; Синтезы органических препаратов, сб. № 1, ИЛ, Москва, 1949, стр. 172.

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНИЛИЗОПРОПИЛАМИНА

А. Л. МНДЖОЯН, Э. А. МАРКАРЯН и А. В. КАЗАРЯН

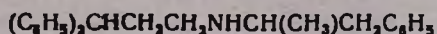
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Конденсацией хлорангидридов фенил-, алкоксифенилциклопентанкарбоновых кислот и замещенных фенилуксусных и фенилпропионовых кислот (IIa-e) с фенилизопропиламином получены соответствующие амиды (III). Последние восстановлением переведены во вторичные амины (IV), гидрохлориды которых обладают коронаро-расширяющим действием.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

Производные фенилизопропиламина за последние годы привлекают все большее внимание исследователей [1], что обусловлено физиологическими свойствами этих соединений [2]. В настоящее время одним из активных препаратов этого ряда, нашедшим применение в нашей стране и за рубежом, является сегонтин (I) [3].



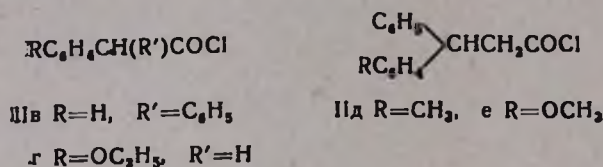
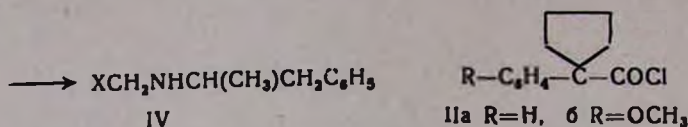
I

Нами ранее был разработан новый путь синтеза основания сегонтина [4] и, т. к. подтвердились его эффективные коронаро-расширяющие свойства [5], был предпринят синтез некоторых производных фенилизопропиламина.

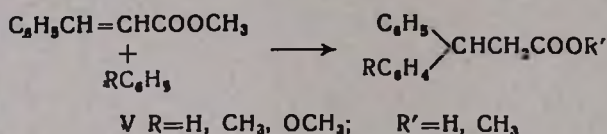
Взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот (II) с фенилизопропиламином в присутствии пиридина получены амиды (III), которые являются, в основном, кристаллическими веществами и были перекристаллизованы из смеси бензол—петролейный эфир. Восстановлением алюмогидридом лития амиды (III) переведены во вторичные амины (IV).

Амины являются прозрачными жидкостями или маслообразными продуктами, которые образуют хорошо кристаллизующиеся гидрохлориды.

В качестве кислотных компонентов нами были использованы хлорангидриды фенил- и метоксифенилциклопентанкарбоновых кислот (IIa, б) [6], а также хлорангидриды некоторых замещенных уксусных (IIв, г) [7] и пропионовых кислот (IIд, е).



Производные диарилпропионовых кислот получены взаимодействием метилового эфира коричной кислоты с бензолом, толуолом и анизолом в присутствии треххлористого алюминия. Омылением эфиров (V, R=H, CH₃, OCH₃; R'=CH₃) получены кислоты (V, R=H, CH₃, OCH₃; R'=H), взаимодействием которых с хлористым тионилom синтезированы хлорангидриды (II, д, е).



Для кислоты (V, R=OCH₃, R'=H) имеются разноречивые данные о ее т. пл. 77° [8] и 123—125° [9]. Кислота, полученная нами, имеет т. пл. 124—125°, что подтверждает получение *пара*-изомера в нашем синтезе, т. к. получение этой кислоты (V, R=OCH₃, R'=H) по методу [9] исключает образование *орто*- и *мета*-изомеров.

Соли синтезированных аминов (IV), в основном гидрохлориды, были подвергнуты фармакологическим испытаниям в фармакологическом отделе нашего института под руководством Р. А. Алексаняна. Все вещества обладают коронарорасширяющими свойствами и в некоторых случаях равны по силе сегонтину.

Экспериментальная часть

Метилловый эфир 3-фенил-3-(*п*-толил)пропионовой кислоты (V, R=CH₃, R'=CH₃). К раствору 6 г метилового эфира коричной кислоты в 50 мл безводного толуола при 20—25° прибавляют 5 г безводного хлористого алюминия, поддерживая температуру 30°. Перемешивают еще 1 час и нагревают при 85—90° в течение 8—9 часов. Охлаждают смесь льдом и прибавляют 12 г толченого льда. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют 60 мл эфира. Присоединяют экстракт к органическому слою и, отогнав растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 7,6--8 г или 81,2—85,4% теории; т. кип. 155—160°/1 мм; n_D^{20} 1,5565; d_4^{20} 1,0786. M_{RD} найдено 75,85,

вычислено 75,04. Найдено %: С 80,40; Н 7,29. $C_{17}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 80,28; Н 7,13.

Метилловый эфир 3,3-дифенилпропионовой кислоты (V, R=H, R'=CH₃). Получается аналогично предыдущему, при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане. Выход составляет 86%, т. кип. 148—150°/1 мм; т. пл. 43—44°. Найдено %: С 80,18; Н 6,76. $C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 79,97; Н 6,71.

Метилловый эфир 3-фенил-3-(п-анизил)пропионовой кислоты (V, R=OCH₃, R'=CH₃) получается аналогично предыдущему, причем нагревание следует вести при температуре, не превышающей 85°. Выход 65%; т. кип. 173—175°/2 мм; n_D^{20} 1,5828; d_4^{20} 1,1351. M_{RD} найдено 79,58, вычислено 76,56. Найдено %: С 75,20; Н 6,82. $C_{17}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 75,53; Н 6,71.

Омыление эфиров (V, R'=CH₃) *до диарилзамещенных пропионовых кислот* (V, R'=H). К 0,1 моля эфира (V, R'=CH₃) прибавляют 60 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия и при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане в течение 2,5—3 часов. Непрореагировавший эфир экстрагируют эфиром, а из водного слоя обработкой разбавленной (1:1) соляной кислотой осаждают кислоту. Осадок фильтруют, сушат в вакуум-эксикаторе и перекристаллизовывают из спирта.

3-Фенил-3-(п-толил)пропионовая кислота (V, R=CH₃, R'=H). Выход 85—88%; т. пл. 105—107° [10]. Найдено %: С 79,65; Н 6,74. $C_{16}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 80,00; Н 6,66.

3,3-Дифенилпропионовая кислота (V, R=H, R'=H). Выход 92—96%; т. пл. 153—155° [11].

3-Фенил-3-(п-анизил)пропионовая кислота (V, R=OCH₃, R'=H). Выход 56—60%; т. пл. 124—126° [9]. Найдено %: С 74,95; Н 6,37. $C_{16}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 75,00; Н 6,24.

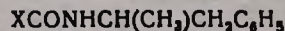
Получение хлорангидридов (IIд, е, R=CH₃, OCH₃). Взаимодействием хлористого тионила с кислотами (V, R=CH₃, OCH₃, R'=H) в бензольном растворе при 4-часовом кипячении, получены соответствующие хлорангидриды.

Хлорангидрид 3-фенил-3-(п-толил)пропионовой кислоты (IIд, R=CH₃). Выход 72%; т. кип. 160—162°/1 мм; n_D^{20} 1,5712; d_4^{20} 1,1227. M_{RD} найдено 75,74, вычислено 75,56. Найдено %: Cl 13,56. $C_{16}H_{15}OCl$. Вычислено %: Cl 13,70.

Хлорангидрид 3-фенил-3-(п-анизил)пропионовой кислоты (IIе, R=OCH₃). Выход 65%; т. кип. 183—5°/2 мм; n_D^{20} 1,1579; d_4^{20} 1,2026; M_{RD} найдено 76,02, вычислено 75,40. Найдено %: Cl 12,97. $C_{16}H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,90.

Получение амидов (III). К раствору 0,08 моля соответствующего хлорангидрида в 100—120 мл безводного бензола при перемешивании прибавляют раствор 0,08 моля фенилизопропиламина и 0,1 моля пиридина в 50—60 мл безводного бензола. Смесь кипятят в течение

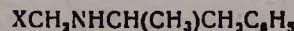
Таблица 1



X	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=(\text{CH}_2)_4-$	70,9	73—74	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}$	81,62	8,26	4,39	81,81	8,19	4,58
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=(\text{CH}_2)_4-$	56,0	80—81	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	78,40	8,25	3,93	78,33	8,06	4,15
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$	92,0	130—31	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$	83,56	6,96	4,50	83,80	6,98	4,26
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	82,5	116—118	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_2$	76,41	7,79	4,81	76,80	7,78	4,72
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}_2-$	75,4	240—45/1 м.м*	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}$	84,14	7,71	3,66	84,0	7,61	3,92
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}_2-$	76,6	115—120	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	81,81	7,34	3,57	81,43	7,28	3,76

* Смолообразное вещество было перегнано в вакууме.

Таблица 2



X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидро- хлорида, °C**
						найдено	вычис- лено	C	H	N	C	H	N	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=(\text{CH}_2)_4$	81,0	65—67*	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}$	—	—	—	—	86,17	9,45	5,02	85,95	9,27	4,77	130—2
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}=(\text{CH}_2)_4-$	79,4	195—200/1	$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}$	смолообразное	—	—	—	81,25	9,50	4,35	81,37	9,05	4,32	185—6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$	61,7	198—202/1	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}$	смолообразное	—	—	—	87,28	8,22	4,25	87,57	7,98	4,44	191—2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$	88,9	185—7/2	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}$	1,5462	1,5462	87,9	87,4	80,84	8,73	5,42	80,52	8,89	4,95	172—4
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}_2-$	83,4	200—5/1	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}$	1,1405	1,5362	93,99	94,85	87,54	9,04	3,80	87,46	8,45	4,07	202—3
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-\text{CH}_2$	79,6	205—8/1	$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}$	1,2038	1,4812	82,91	83,76	83,68	8,32	3,75	83,51	8,20	3,88	162—4

* Вещество кристаллическое, приведена т. пл. в °C.

** Все гидрохлориды перекристаллизованы из спирта.

4—5 часов, обрабатывают 50 мл разбавленной (1:3) соляной кислоты, 20 мл воды и 30 мл 10%-ного карбоната натрия. Бензол удаляют, а остаток перекристаллизовывают из смеси бензол—петролейный эфир (1:1). Физико-химические константы и результаты элементарного анализа приведены в таблице 1.

Восстановление амидов. К эфирному раствору 0,25 моля алкомогидрида лития при перемешивании в течение 30 минут прибавляют 0,08 моля амида суспендированного в 140—160 мл абсолютного эфира. Смесь нагревают при легком кипении эфира 9—11 часов. Затем охлаждают ледяной водой и разлагают 20 мл воды. Осадок отделяют, промывают тремя порциями эфира по 30—50 мл. Эфир удаляют, остаток перегоняют в вакууме.

Смешением эфирных растворов амина и хлористого водорода получают гидрохлориды. Некоторые физико-химические константы вторичных аминов (IV) приведены в таблице 2.

ՖԵՆԻԼԻԶՈՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵՋՈՏՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Հիմք ընդունելով առաջներում մշակված ճանապարհը, ֆենիլիզոպրոպիլամինի հետ ֆենիլալկոքսիֆենիլցիկլոպենտան կարբոնաթթուների, մի քանի տեղակալված քացախա- և պրոպիոնաթթուների ըլորանհիդրիդների կոնդենսումով ստացված են համապատասխան ամիդներ:

Լիթիումի ալյումահիդրիդով ամիդների վերականգնումով ստացված են երկրորդային ամիններ, որոնք ըլորհիդրատներն ունեն կորոնար անոթները լայնացնելու հատկություն:

Մշակված է 3,3-դիֆենիլպրոպիոնաթթվի ստացման եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Erhart, Arch. Pharm., 295, 196 (1962).
2. W. Braasch, D. Fleck, Arzn. Forsch., 11, 336 (1961).
3. G. Erhart, H. Ott, E. Lindner, Гер. пат., 1, 100,031 [С. А., 56, 3413 (1962)].
4. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Автор. свидет. СССР № 203694, 1967.
5. А. С. Мачавариани, Р. А. Алексанян, С. С. Василян, Сообщ. АН Гр. СССР, 43, 523 (1966).
6. А. Л. Мнджоян, Н. Е. Акопян, М. Г. Цинкер, Арм. хим. ж., 22, 314 (1969)
7. Синт. орг. преп., 1, ИЛ, Москва, 1949, стр. 440.
8. P. Pfeiffer, H. H. Ross, J. Pr. Chem., 159, 13 (1941); [С. А., 36, 6156a (1942)].
9. L. Baillon, Ann. chim., 15, 61 (1929). [С. А., 15, 2862 (1921)]. R. Fosse, Univ. Lille Ann. Chim., 13, 105 (1920). [С. А., 14, 1920⁵ (1920)].
10. L. Brann, G. Mant, E. Reinsch, Lieb. Ann., 468, 277 (1929).
11. J. F. Dippy, J. T. Young, J. Chem. Soc., 1952, 1817.

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 V 1968

Взаимодействием хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с гликолями и ди-
 аминами синтезированы некоторые *бис*-эфиры и *бис*-амиды. Действием хлормуравьи-
 ного эфира бутандиола-1,4 на 4-винилбензойную кислоту получен соответствующий
 карбонат тетраметилengликоля. Конденсацией 4-винилацетофенона с некоторыми за-
 мещенными бензальдегидами получены виниловые производные халконов. Показано,
 что при полимеризации упомянутых соединений как в массе, так и в растворе в
 присутствии радикальных инициаторов образуются только трехмерные полимеры.

Табл. 1, библиограф. ссылки 1.

Известно, что ненасыщенные соединения с двумя изолированными
 двойными связями применяются для получения полимеров трехмерной
 структуры. Из дивинильных соединений ароматического ряда особенно
p-дивинилбензол широко используется в производстве литевых изде-
 лий [1].

В продолжение исследований в области синтеза и полимеризации
 производных стирола представлялось интересным осуществить синтез
 некоторых сшивающих дивинильных соединений ароматического ряда
 на основе 4-винилбензойной кислоты и 4-винилацетофенона. При
 взаимодействии хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с тетра-
 метилengгликолем, 2,2-ди(4-оксифенил) пропаном, а также с этилен-
 диамином и тетраметилengдиамином с хорошими выходами получены
 соответствующие *бис*-эфиры и *бис*-амиды. Действием хлормуравьи-
 ного эфира бутилengгликоля на 4-винилбензойную кислоту получен
 ди-(4-винилбензоил)карбонат тетраметилengгликоля. Конденсация 4-ви-
 нилацетофенона с бензальдегидом, 3-нитро-, 4-нитро- и 4-диметилами-
 нобензальдегидами приводит к образованию соответствующих виниль-
 ных производных халконов.

Выходы, температуры плавления и результаты анализов получен-
 ных дивинильных производных ароматических соединений приведены
 в таблице.

Как и следовало ожидать, указанные соединения являются эффек-
 тивными сшивающими (структурирующими) агентами и могут быть
 использованы для получения полимеров и сополимеров трехмерной

Дивинилные производные ароматических соединений

Таблица

№ соединения	Соединение	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
					найдено			вычислено		
					С	Н	N	С	Н	N
I		$C_{22}H_{22}O_4$	86,5	105—6	75,26	6,41	—	75,40	6,32	—
II		$C_{33}H_{28}O_4$	88,6	131—2	81,30	5,54	—	81,12	5,77	—
III		$C_{24}H_{22}O_8$	79,5	80—1	65,20	5,13	—	65,44	5,05	—
IV		$C_{20}H_{20}N_2O_3$	93,7	—	—	—	8,87	—	—	8,74
V		$C_{22}H_{24}N_2O_3$	76,9	—	—	—	8,03	—	—	8,03
VI		$C_{17}H_{14}O$	72,8	73—4	87,25	6,30	—	87,14	6,02	—
VII		$C_{17}H_{13}NO_3$	84,2	158—9	73,28	4,49	5,39	73,10	4,69	5,01
VIII		$C_{17}H_{13}NO_3$	78,9	115—6	73,32	4,60	4,80	73,10	4,69	5,01
IX		$C_{19}H_{19}NO$	69,1	112—3	82,31	7,03	4,72	82,27	6,90	5,05

структуры. Полученные дивинильные мономеры образуют нерастворимые и неплавкие полимеры даже при полимеризации в разбавленных растворах. Так, при нагревании при 80° *бис*-амидов (IV) и (V) и *бис*-эфира (I) в растворе диметилформамида (объемное соотношение мономера и растворителя 1 : 3) в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты желатинизация наступает приблизительно через 30 минут; при совместной полимеризации винилхалкона (VI) со стиролом в молярном соотношении 1 : 99, 2 : 98 и 5 : 95 при 80° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от мономера) образование трехмерных сополимеров происходит через 50, 30 и 15 минут, соответственно. Следует отметить, что из-за структурирования *бис*-амидов (IV) и (V) при 200° (термическая трехмерная полимеризация) нам не удалось определить их температуры плавления.

Экспериментальная часть

Тетраметиленгликолевый эфир 4-винилбензойной кислоты. Смесь раствора 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты в 100 мл абсолютного эфира, 6 мл триэтиламина и 1,35 г (0,015 моля) бутандиола-1,4 в 100 мл абсолютного эфира оставили на ночь. Эфирный раствор отфильтровали от выпавшего хлоргидрата триэтиламина, осадок промыли эфиром. Эфирные растворы промыли разбавленной соляной кислотой, раствором поташа, затем водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток быстро закристаллизовался. Получено 4,5 г *бис*-эфира (I) с т. пл. 105—6° (из спирта).

Аналогичным путем были получены *бис*-эфир 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и 4-винилбензойной кислоты (II) и ди-(4-винилбензоил)-карбонат тетраметиленгликоля (III).

N,N'-Ди-(4-винилбензоил)этилендиамин. В колбу с обратным холодильником поместили смесь растворов 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты в 100 мл абсолютного эфира и 0,9 г (0,015 моля) этилендиамина и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. При этом произошло обильное выпадение белого осадка, представляющего собой смесь продукта и хлоргидрата триэтиламина. После удаления эфира осадок энергично перемешали в стакане с водой, затем отфильтровали и тщательно промыли водой. Перекристаллизацией продукта из диметилформамида получено 4,5 г *бис*-амида (IV).

Таким же путем получили *N,N'*-ди-(4-винилбензоил)тетраметилендиамин (V).

Бензилиден-4-винилацетофенон. Смесь 5 г (0,034 моля) 4-винилацетофенона, раствора 1,7 г едкого натра в 15,6 мл воды и 9,7 мл этилового спирта перемешивали в колбе с обратным холодильником в присутствии 0,1 г гидрохинона при комнатной температуре, добавили 3,6 г (0,034 моля) свежеперегнанного бензальдегида и перемешивание продолжали еще 3—4 часа; при этом выделились белые кри-

стали. Реакционную смесь оставили в холодильном шкафу на ночь, отфильтровали, промыли водой и высушили при комнатной температуре. Получено 6,4 г винилхалкона(VI) с т. пл. 73—74° (из метанола).

Аналогичным путем получили 4'-нитро-(VII), 3'-нитро-(VIII) и 4'-диметиламино-(IX) бензилиден-4-винилацетофеноны.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XI. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՅՅԱՆ ԵՎ Ս. Դ. ԿԱՑԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ո

4-Վինիլբենզոյական թթվի քլորանհիդրիդը գլիկոլների և դիամինների հետ ունակցիայի մեջ մտցնելով սինթեզված և բնութագրված են մի քանի բիս-էսթերներ ու բիս-ամիդներ: 4-Վինիլբենզոյական թթվի հետ բուտանդիոլ-1,4-ի քլորմրջնաթթվական էսթերը գոյացրեց տետրամեթիլեն-գլիկոլի համապատասխան կարրոնատը: 4-Վինիլացետոֆենոնի և մի շարք տեղակալված բենզալ-դեհիդների կոնդենսումով սինթեզված են համապատասխան խալկոնների վինիլային ածանցյալները: Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ միացությունները ինչպես զանգվածում, այնպես էլ լուծույթում ուղեկալային հարուցիչների ներկայությամբ պոլիմերացնելիս գոյացնում են միայն կարված պոլիմերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. C. Goggin, R. F. Bouer, Ind. Eng. Chem., 38, 1090 (1946).

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТАЛЕВОГО ГИДРАЗИДА С ХЛОРАНГИДРИДАМИ СУЛЬФОКИСЛОТ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 30 IV 1968

Показано, что фталевый гидразид в щелочной среде реагирует с сульфохлоридами в моноенольной форме, с образованием продуктов О-ацилирования — эфиров сульфокислот.

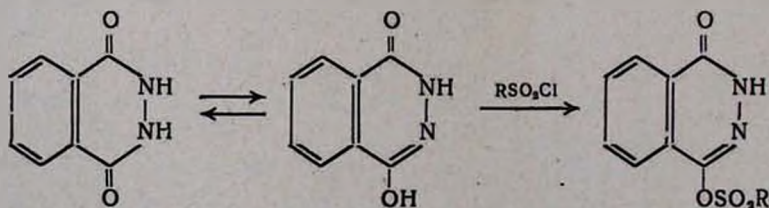
Табл. 1, библи. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что при взаимодействии различных сульфохлоридов с циклическими соединениями, содержащими одну или две енолизирующиеся карбонильные группы, образуются соответствующие эфиры сульфокислот, т. е. продукты моно-О-ацилирования.

В настоящей работе приведены результаты исследований взаимодействия фталевого и тетрахлорфталевого гидразида с хлорангидридами некоторых алкил-, арил- и аралкилсульфокислот.

Фталевый гидразид находится в таутомерном равновесии с моно- и ди-оксиформами. В присутствии оснований он реагирует с соединениями, содержащими активный атом галогена, с образованием О-производных. Так, при взаимодействии его с хлористым ацетилом в пиридине образуется моноацетильное производное [3].

Как показали наши опыты, фталевый гидразид аналогично реагирует с сульфохлоридами в щелочной среде в моноенольной форме, с образованием, как в случае малеинового гидразида и его производных, эфиров сульфокислот.



$R = C_4H_9, \text{ изо-}C_5H_{11}, C_6H_5, C_6H_5CH_2, CH_3C_6H_4, n\text{-}ClC_6H_4$

При действии сульфохлоридов на продукт хлорирования фталевого гидразиды—3,4,5,6-тетрахлорфталевый гидразид — не наблюдалось образования продуктов конденсации, что можно объяснить отрицательным индукционным влиянием атомов галоида, понижающим нуклеофильность кислорода промежуточного енола. С целью выяснения строения полученных продуктов был проведен щелочной гидролиз продукта взаимодействия фталевого гидразиды с бензолсульфохлоридом. В результате гидролиза были выделены исходный гидразид и калиевая соль соответствующей сульфокислоты. ИК спектры также подтвердили образование О-производных; найдены полосы поглощения при частотах, характерных для группы OSO_2 , 1180—1200 и 1330—1420 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Алифатические сульфохлориды получены по известному методу—хлорированием соответствующих тиоцианатов в водной среде [4].

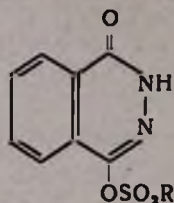
Фталевый гидразид получен взаимодействием ангидрида фталевой кислоты с гидразинсульфатом в среде уксусной кислоты [5]. 3,4,5,6-Тетрахлорфталевый гидразид получен аналогично из тетрахлорфталевого ангидрида и гидразинсульфата в присутствии ацетата натрия в среде ледяной уксусной кислоты [5].

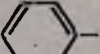
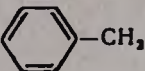
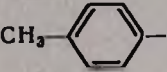
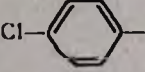
Взаимодействие бензолсульфохлорида с фталевым гидразидом. Смесь 8,1 г фталевого гидразиды, 8,8 г бензолсульфохлорида и 20 мл 10%-ного водного раствора едкого натра нагрета в колбе с обратным холодильником при температуре кипения в течение 12 часов. Осадок отфильтрован, промыт водой, перекристаллизован из теплого спирта.

Все остальные сульфозфиры получены в аналогичных условиях. Выходы и характеристика полученных соединений даны в прилагаемой таблице.

Опыты с тетрахлорфталевым гидразидом велись в вышеуказанных и более жестких условиях нагревания (14—15 часов); во всех случаях выделенный продукт не содержал серы и по содержанию хлора был близок к исходному гидразиду.

Гидролиз 1,4-дикето-тетрагидрофталлазинового эфира бензолсульфокислоты. Смесь 1,5 г сульфозфира и 0,4 г едкого кали в 12 мл абсолютного этанола кипятили на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 4 часов. Кристаллический осадок отфильтрован, высушен. Вещество растворимо в воде, при нагревании выше 250° разлагается, не плавясь (калиевая соль бензолсульфокислоты). Из фильтрата, после выпаривания спирта выделены кристаллы, по свойствам (температура плавления 335—336°, не растворяется в обычных органических растворителях) и по содержанию азота (найденно 17,0%, вычислено 17,2%) соответствующие фталевому гидразиду.



R	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				S		N		Cl	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
н-Бутил	$C_{12}H_{14}O_4SN_2$	63,5	65	12,05	11,3	9,84	9,92		
изо-Амил	$C_{13}H_{16}O_4SN_2$	54	145	10,65	10,81	9,55	9,45		
	$C_{14}H_{10}O_4SN_2$	75,5	88—90	9,10	9,27	11,00	10,6		
	$C_{15}H_{12}O_4SN_2$	70	156	10,20	10,12	8,50	8,86		
	$C_{15}H_{12}O_4SN_2$	62	96—98	10,40	10,12	8,87	8,86		
	$C_{14}H_9O_4SN_2$	82	175	9,58	9,50	8,37	8,30	10,61	10,55

ԷՆՈՒԱՅՎՈՂ ԿԱՐԲՈՆԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻՍ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. ՖՏԱԼԱԲԹՎԻ ՀԻԴՐԱԶԻՆԻ ՓՈԽԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍՈՒՆՈՐԹՈՒՆԵՐԻ ՔՆՈՐԱՆՀԻԴՐՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ ԵՎ Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Նկարագրված է ալկիլ, արիլ, արալկիլ սուլֆոթթթոնների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությունը ֆտալաթթվի հիդրազիդի հետ: Ցույց է տրված, որ վերջինս հիմնային միջավայրում ռեակցիայի մեջ է մտնում սուլֆոքլորիդների հետ մոնոէնոլի ձևով, առաջացնելով 0-ացիլացված պրոդուկտներ՝ սուլֆոթթթոնների էսթերներ: Տեորաբոր ֆտալաթթվի հիդրազիդը նույն պայմաններում սուլֆոթթթոնների քլորանհիդրիդների հետ ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, Г. А. Галоян, А. А. Бабаян, Н. Р. Постоян, ДАН АрмССР, 38, 301 (1964); Г. А. Галоян, С. Г. Агабян, Г. Т. Есаян, Н. Р. Постоян, Арм. хим. ж., 20, 531 (1967).
2. Г. А. Галоян, С. Г. Агабян, Г. Т. Есаян, Арм. хим. ж., 21, 515 (1968).
3. Эльдерфильд, „Гетероциклические соединения“, т. 6, стр. 182, ИЛ, Москва, 1960.
4. Т. В. Johnson, J. B. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939).
5. D. K. Drew, H. H. Hatt, J. Chem. Soc., 1937, 16.

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ С 4-(ИНДОЛИЛ-3)БУТАНОНОМ-2

А. Л. МНДЖОЯН и Г. Л. ПАПАЯН

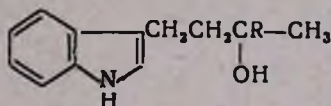
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Описан синтез некоторых спиртов и α,β -ненасыщенных кетонов индольного ряда. Библ. ссылок 3.

4-(Индоллил-3)- (I) и 4-(5-метокси-индоллил-3)бутаноны-2 (II) были ранее использованы нами в синтезах гидразонов, оксимов и аминов [1].

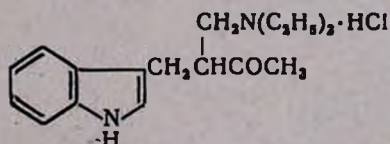
В настоящем сообщении приводятся данные о применении (I) в реакциях Гриньяра, Манниха и в синтезе α,β -ненасыщенных кетонов. Кетон (I) сравнительно медленно и с трудом вступает в реакцию со многими магниорганическими соединениями. Наиболее удачно реакция протекает с магниевыми производными йодистого метила, бромистого этила и йодистого изопропила, из которых с выходами в 45—50% получены третичные спирты (III), (IV) и (V), тогда как с бутил-, изобутил- и *n*-алкоксифенилмагниевыми соединениями реакция вовсе не шла.



$R = CH_3$ (III); C_2H_5 (IV); *изо*- C_3H_7 (V)

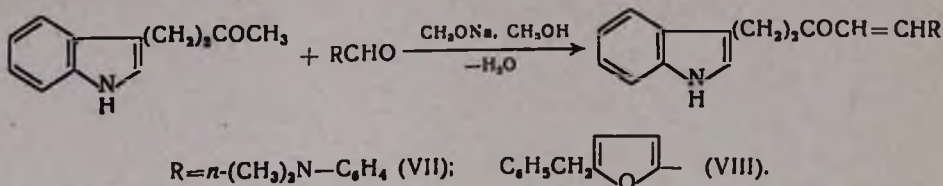
Восстановлением кетона (I) алюмогидридом лития получен вторичный спирт — 4-(индоллил-3)бутанол-2.

В реакции диалкиламинотетилирования хороший результат достигнут при использовании диэтиламина и 40%-ного формалина с получением 3-диэтиламинометил-4-(индоллил-3)бутанона-2, охарактеризованного в виде хлоргидрата.



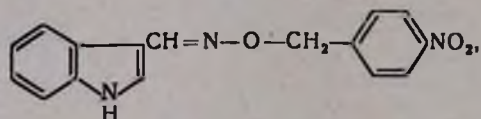
Кетон (I) вступает в реакцию с альдегидами в присутствии метилата натрия; для продуктов конденсации принята структура (VII и VIII), поскольку в другом аналогичном случае было установлено, что

конденсация происходит за счет метильной, а не метиленовой группы [2]. Так были синтезированы β -(*p*-диметиламинофенил)винил- β' -(индолил-3)этил (VII) и β -(5-бензилфурил-2)винил- β' -(индолил-3)этил (VIII) кетоны.



Полученные кетоны могут представлять биологический интерес, т. к. некоторые соединения подобного строения, по литературным данным, обладают противовоспалительной активностью [2].

Почти в аналогичных условиях из оксима индола-3-альдегида и *p*-нитробензилбромида получен эфир оксима



который по аналогии с некоторыми эфирами оксимов, проявляющими антихолестериновые и противозачаточные свойства [3], возможно тоже представит биологический интерес.

Экспериментальная часть

Диметил- β -(индолил-3)этилкарбинол (III). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,12 г-ат магния и 15,0 г (0,1 моля) йодистого метила, при перемешивании медленно прикапывали 5,0 г (0,026 моля) (I), растворенного в смеси эфир—бензол. После нагревания на водяной бане смесь разложили 20 мл 10%-ного раствора хлористого аммония. Органический слой высушили над сульфатом натрия. После отгонки растворителей остаток закристаллизовался; т. пл. 90—91°. Перекристаллизованное из смеси ацетон—вода вещество плавится при 96—98°; выход 50,2%. Найдено %: С 76,90, Н 8,45, N 7,18. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено %: С 76,84, Н 8,37, N 6,89.

Аналогично были получены метилэтил- β -(индолил-3)этилкарбинол (IV). Выход 46,5%; т. пл. 114—115°. Найдено %: С 77,39, Н 8,69, N 6,73. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$. Вычислено %: С 77,41, Н 8,75, N 6,45.

Метилизопропил- β -(индолил-3)этилкарбинол (V). Перегнан при 187—189°/1 мм; выход 45,1%. Найдено %: С 78,22, Н 9,35, N 6,01. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$. Вычислено %: С 77,92, Н 9,09, N 6,06.

3-Диэтиламинометил-4-(индолил-3)бутанон-2. Смесь 0,025 моля (I) и диэтиламина в 30 мл спирта и 0,75 г 40%-ного формалина нагревали на водяной бане, затем разбавили водой. Выделившееся масло экстрагировали эфиром и высушили. Хлоргидрат аминокетона,

перекристаллизованный из абсолютного спирта и эфира, плавится при 99—100°; выход 69,8%. Найдено %: С 65,95, Н 7,98, Cl 11,47, N 8,76. $C_{17}H_{25}ClN_2O$. Вычислено %: С 66,12, Н 8,10, Cl 11,50, N 9,07.

3-(*n*-Диметиламинофенил)винил-3'-(индолил-3)этилкетон (VII). Смесь 0,025 моля (I) и *n*-диметиламинобензальдегида в 25 мл абсолютного метанола и 2,3 г метилата натрия (полученного из 1 г-ат натрия и 10 мл абсолютного метанола) оставили при комнатной температуре на 48 часов. В течение этого периода постепенно образовался кристаллический осадок, который отфильтровали, промыли метанолом, затем эфиром. Высушенное желтое вещество плавится при 150—151°; выход 73%. Найдено %: С 79,36, Н 6,88, N 8,71. $C_{21}H_{22}N_2O$. Вычислено %: С 79,24, Н 6,91, N 8,80.

В аналогичных условиях получен 3-(5-бензилфурил-2)винил-β'-(индолил-3)этилкетон (VIII). Он выделяется в виде масла. Растворением в уксусной кислоте и осаждением слегка подщелоченной водой удается закристаллизовать; т. пл. 119—120°; выход 62,6%. Найдено %: С 80,78, Н 5,69, N 4,23. $C_{24}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 81,12, Н 5,91, N 3,94.

***n*-Нитробензиловый эфир оксима индол-3-альдегида.** К 0,54 г (0,01 моля) метилата натрия (полученного из 0,23 г-ат натрия и 5 мл абсолютного метанола) добавили метанольный раствор 0,01 моля оксима индол-3-альдегида и слегка нагретый метанольный раствор 2,16 г (0,01 моля) *n*-нитробензилбромид. Смесь нагревали на водяной бане 6—8 часов. После охлаждения на стенках и на дне колбы осел желтый игольчатый осадок, который отфильтровали и промыли абсолютным эфиром. Выход 43,6%; т. пл. 225—226° (с разложением). Найдено %: С 65,40, Н 4,64, N 14,07. $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Вычислено %: С 65,03; Н 4,40, N 14,23.

4-(Индолил-3)бутанол-2. Раствор 9,3 г (0,05 моля) (I) в смеси абсолютного бензола и эфира прикапали к 2,0 г (0,05 моля) алюмогидрида лития в абсолютном эфире. После нагревания на водяной бане разложили 20 мл этилацетата и 10 мл воды. Вещество перегнано в вакууме при 197—198°/1 мм. Отгон кристаллизуется; т. пл. 59—60°; выход 66,6%. Найдено %: H_{AK} 1,12. $C_{13}H_{15}NO$. Вычислено %: H_{AK} 1,05.

2-Бром-4-(индолил-3)бутан. К 0,02 моля бензольного раствора 4-(индолил-3)бутанола-2-при охлаждении льдом медленно прикапали 1,8 г трехбромистого фосфора и перемешали 1,5 часа при комнатной температуре. Затем нагрели на водяной бане 2 часа. Смесь вылили на измельченный лед. Бензольный слой отделили, 2 раза промыли холодной водой. После высушивания и отгонки растворителя вещество кристаллизуется. Перекристаллизованный из смеси спирт—вода бромид плавится при 57—58°; выход 63%. Найдено %: Br 31,37. $C_{13}H_{13}BrN$. Вычислено %: Br 31,74.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ 4-(ԻՆՂՈՒԼԻ-3)ՐՈՒՏԱՆՈՆԻ ՀԵՏ

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Զ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Շարունակելով 4-(ինդոլիլ-3)բուտանոն-2-ի հետ կատարվող աշխատանքը, ներկա հոդվածում հաղորդվում է Գրինյարի, Մաննիխի և մի քանի այլ ռեակցիաներով նրանից ստացված միացությունների մասին:

Գրինյարի ռեակցիայով կետոնից ստացվել են հրրորդային երեք սպիրտներ (III, IV, V), իսկ Մաննիխի ռեակցիայով՝ 3-դիէթիլամինամեթիլ-4-(ինդոլիլ-3)բուտանոն-2:

Նատրիումի մեթիլատի միջավայրում 4-(ինդոլիլ-3)բուտանոն-2-ի մեթիլ խմբի պ-դիմեթիլամինաբենզալդեհիդի և 5-բենզիլֆուրֆուրոլի միջև տեղի ունեցող ռեակցիայի հետևանքով ստացվել են չհագեցած երկու (VII, VIII) կետոններ:

4-(ինդոլիլ-3)բուտանոն-2-ի վերականգնումով ստացվել է 4-(ինդոլիլ-3) բուտանոլ-2, որի հիդրօքսիլ խմբի բրոմացումը ֆոսֆորի տրիբրոմիդով տվել է բյուրեղային 2-բրոմ-4-(ինդոլիլ-3)բուտան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, Г. Л. Сапаян, Арм. хим. ж., 19, 533, 538 (1966).
2. L. Shapiro, L. Freedman, пат. США, 2993, 890, 25, 7, 1961; [С. А., 56, 3458 (1962)].
3. V. Frank, пат, США, 3247, 243, 19, 4, 1966; [РЖХ, № 20 (II), 1967, 20Н 206].

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

VI. 4,6-ДИОКСИ-, ДИХЛОР- И ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 2-МЕТИЛМЕРКАПТО-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)ПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Л. А. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

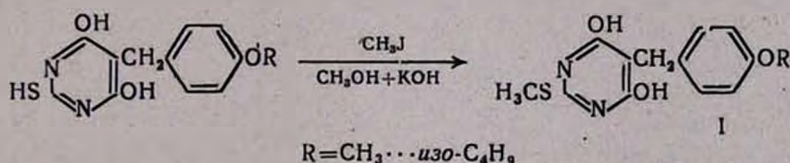
Поступило 22 III 1968

Синтезированы 2-метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины, 4,6-дихлор- и 4,6-диаминопроизводные для испытания их канцеролитических свойств. Табл. 3, библиограф. ссылок 1.

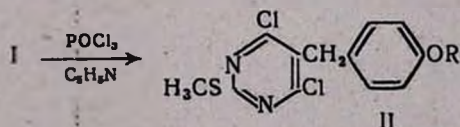
В предыдущем сообщении [1] нами описан синтез некоторых замещенных пиримидинов—4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)-, 2-меркаптс-4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов и их дихлор- и диаминопроизводных. Продолжая исследования в этой области, мы задались целью синтезировать 2-метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)-пиримидины (I).

Синтез такого типа соединений дал бы возможность проследить за изменением биологических свойств при замене меркапто-группы на алкилмеркапто-группу.

2-Метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины получены метилированием 2-меркапто-4,6-диокси-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидинов йодистым метилом в метаноле в присутствии едкого кали:



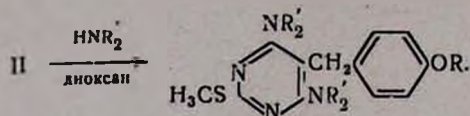
Полученные белые кристаллические 2-метилмеркаптопроизводные без перекристаллизации введены в реакцию с хлорокисью фосфора в присутствии пиридина:



2-Метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*п*-алкоксибензил)пиримидины (II) представляют собой желтовато-коричневые кристаллические вещества с довольно низкой температурой плавления по сравнению с диокси-

производными. Они хорошо перекристаллизовываются из абсолютного этанола. Чистота и индивидуальность дихлорпиримидинов проверена хроматографией в тонком слое окиси алюминия в системе эфир—петролейный эфир (1:1,6).

Взаимодействием 2-метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидинов с вторичными аминами в автоклаве при 170° в диоксане синтезированы соответствующие 4,6-диаминопроизводные:

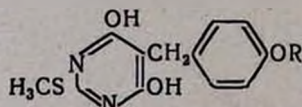


Попытка получить гидрохлориды этих диаминосоединений в кристаллическом состоянии не увенчалась успехом; все они оказались гигроскопичными.

Экспериментальная часть

2-Метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины. 5,6 г (0,1 моля) едкого кали при нагревании растворяют в 250 мл метанола. К полученному раствору прибавляют 0,1 моля 2-меркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина. После растворения последнего смесь охлаждают. Затем прибавляют 21,3 г (0,15 моля) йодистого метила и нагревают на водяной бане в течение 15—20 минут. Прибавляют 100—150 мл воды, оставляют на ночь. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 1).

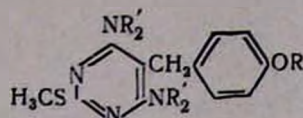
Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
				N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	89,2	277—278	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	9,87	10,06	11,26	11,52
C ₂ H ₅	87,5	283—284	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	9,36	9,58	10,67	10,96
C ₃ H ₇	87,5	271—272	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	9,43	9,14	10,64	10,46
изо-C ₃ H ₇	85,4	>300	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	8,84	9,14	10,72	10,46
C ₄ H ₉	84,6	>300	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	9,10	8,74	10,18	10,00
изо-C ₄ H ₉	84,5	262—263	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₃ S	9,03	8,74	10,28	10,00

2-Метилмеркапто-4,6-дихлор-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины. К смеси 153,5 г (1 моль) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 16 г

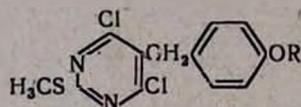
Таблица 3



R	NR ₂ '	Выход, %	Т. кип., °С	Давление, мм	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
						N		S	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	N(CH ₃) ₂	51,1	200—205	1	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ OС	16,80	16,85	9,30	9,64
CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	78,5	215—218	1	C ₂₁ H ₃₂ N ₄ OС	14,66	14,41	8,40	8,25
CH ₃		68,2	272—275	1	C ₂₃ H ₃₂ N ₄ OС	13,16	13,57	7,99	7,77
CH ₃		50,0	268—270	1	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₃ С	13,12	13,45	8,04	7,69
C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	70,0	200—205	1	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ OС	16,53	16,17	9,58	9,25
C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	66,6	225—228	1	C ₂₂ H ₃₄ N ₄ OС	14,25	13,91	8,29	7,96
C ₂ H ₅		69,7	275—278	1	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ OС	13,44	13,13	7,93	7,51
C ₂ H ₅		51,3	272—275	1	C ₂₃ H ₃₀ N ₄ O ₃ С	12,78	13,01	7,56	7,44
C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂	80,0	165—170	1	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ OС	15,82	15,54	8,66	8,89
C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	71,5	235—240	1	C ₂₃ H ₃₈ N ₄ OС	13,56	13,44	8,00	7,69
C ₃ H ₇		61,3	250—253	1	C ₂₅ H ₃₈ N ₄ OС	12,47	12,71	7,04	7,27
C ₃ H ₇		60,0	260—263	1	C ₂₃ H ₃₂ N ₄ O ₃ С	12,90	12,60	7,30	7,22
н30-C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂	50,0	200—205	1	C ₁₉ H ₂₈ N ₄ OС	15,20	15,54	8,45	8,89
н30-C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	41,5	230—235	1	C ₂₃ H ₃₆ N ₄ OС	13,37	13,45	7,64	7,69
н30-C ₃ H ₇		62,0	280—285	1	C ₂₅ H ₃₈ N ₄ OС	12,48	12,71	7,60	7,27
н30-C ₃ H ₇		62,0	255—260	1	C ₂₃ H ₃₂ N ₄ O ₃ С	12,25	12,59	7,20	7,21
C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	50,0	225—230	1	C ₂₀ H ₃₀ N ₄ OС	14,60	14,98	8,23	8,57
C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	63,0	245—250	1	C ₂₄ H ₃₈ N ₄ OС	13,22	13,00	7,13	7,44
C ₄ H ₉		67,5	262—265	1	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ OС	12,53	12,31	7,16	7,05
C ₄ H ₉		50,0	285—290	1	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ O ₃ С	12,52	12,21	7,21	6,96
н30-C ₄ H ₉	N(CH ₃) ₂	62,5	220—225	1	C ₂₀ H ₃₀ N ₄ OС	15,21	14,98	8,60	8,57
н30-C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	60,3	248—255	1	C ₂₄ H ₃₈ N ₄ OС	13,30	13,00	7,11	7,44
н30-C ₄ H ₉		70,0	260—265	1	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ OС	12,61	12,31	7,31	7,05
н30-C ₄ H ₉		50,0	285—290	1	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ O ₃ С	12,56	12,21	6,93	6,96

пиридина прибавляют 0,1 моля 2-метилмеркапто-4,6-диокси-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидина. Содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 8—10 часов. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора в вакууме водоструйного насоса. Остаток выливают в стакан со льдом, оставляют на ночь. Кристаллы фильтруют, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из абсолютного этанола (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %						R _f
				N		S		Cl		
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
CH ₃	80,0	83—84	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ OS	8,76	8,88	10,13	10,17	22,23	22,49	0,60
C ₂ H ₅	80,7	109—110	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OS	8,67	8,50	10,06	9,74	21,38	21,53	0,63
C ₃ H ₇	71,4	77—78	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ OS	8,43	8,16	9,25	9,34	20,52	20,65	0,81
изо-C ₃ H ₇	77,2	94—95	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ OS	8,46	8,16	9,57	9,34	21,00	20,65	0,76
C ₄ H ₉	59,2	93—94	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ OS	7,94	7,84	8,73	8,97	19,78	19,84	0,75
изо-C ₄ H ₉	57,1	68—69	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ OS	8,09	7,84	8,98	8,97	19,59	19,84	0,73

2-Метилмеркапто-4,6-диамино-5-(*n*-алкоксибензил)пириидины. Смесь 0,01 моля соответствующего дихлорпиримидина, 0,05 моля вторичного амина и 25 мл диоксана нагревают в автоклаве в течение 10—12 часов при 170°. Отгоняют диоксан, к остатку приливают 50 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым натрием. Остаток после перегонки эфира перегоняют в вакууме (табл. 3).

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ

VI. 2-ՄԵՐԿԻՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-5-(պ-ԱԼԿՈՔՍԻՐԵՆԶԻԼ) ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԵՐԻ 4,6-ԴԻՕՔՍԻ, ԴԻՔԼՈՐ-ԵՎ ԴԻԱՄԻՆԱՄԵՐԿԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԿՅԱՆ ԵՎ Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ո լ մ

Աշխատանքը նվիրված է 2-մեթիլմերկապտոն-5- (պ-ալկոքսիբենզիլ)-4, 6-դիօքսի-, դիքլոր- և դիամինապիրիմիդինների սինթեզին:

2-Մեթիլմերկապտոն-4, 6-դիօքսի-5- (պ-ալկոքսիբենզիլ)-պիրիմիդինների սինթեզի իրականացրել ենք մեթանոլի միջավայրում կծու կալիումի ներկայու-

թյամբ մեթիլոդիդի հետ 2-մերկապտո-4, 6-դիօքսի-5-(պ-ալկօքսիբենզիլ)-պիրիմիդինների փոխազդմամբ:

Ստացված 2-մեթիլմերկապտո -4,6-դիօքսի -5- (պ-ալկօքսիբենզիլ) պիրիմիդիններից ֆոսֆորի օքսիդոդի փոխազդմամբ պիրիդինի միջավայրում սինթեզել ենք համապատասխան 4,6-դիքլորպիրիմիդինների վերջիններս ավտոկլավում դիօքսանի միջավայրում երկրորդային ամինների հետ 170° տաքացվելով փոխարկվել են 4,6-դիամինապիրիմիդիններին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 61 (1967).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54-145.16+546.284.325

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

VI. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ K_2O/Na_2O В ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРАХ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН и Г. И. МИКАЕЛЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 18 III 1968

Изучена удельная поверхность метасиликата кальция, полученного в процессе каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих окись калия и натрия в различных соотношениях, известью или известковым молоком. Применение извести в виде известкового молока и увеличение содержания K_2O в растворе приводит к увеличению удельной поверхности $CaSiO_3$ от 40 до 150 m^2/g .

Табл. 1, библи. ссылок 3.

При обогащении пород гидротермальным автоклавным методом [1], в зависимости от содержания K_2O и Na_2O в породе, получают равновесные щелочно-кремнеземистые растворы с различным содержанием K_2O и Na_2O . В процессе каустификации увеличение содержания K_2O в растворе влияет на удельную поверхность метасиликата кальция, следовательно, и на технологический режим фильтрации и промывки.

Ранее нами было изучено влияние режима обжига известняка, концентрации Na_2O в растворе, температуры и продолжительности опыта на процесс каустификации [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования зависимости величины удельной поверхности метасиликата кальция от изменения соотношения K_2O и Na_2O в исходном растворе.

Опыты проводились в цилиндрическом реакторе емкостью 4,7 л, диаметром 155 см, помещенном в водяной термостат, снабженный пропеллерной мешалкой и контактным термометром.

Проводилась двухстадийная каустификация. В первой стадии каустификации подвергался оборотный раствор в количестве 2,2 л. Раствор нагревался до 80° и в реактор подавали известь (или известковое молоко, содержащее 230 г/л активной окиси кальция) из расчета $CaO_{акт} : SiO_2 = 1,4$, после чего включалась мешалка. Экспозиция первой стадии—60 минут. Раствор отделялся от твердой фазы от-

стаиванием в течение 30 минут. Осветленная жидкость (щелочь) из реактора удалялась сифоном.

В сгущенную пульпу при $Ж:Т = 5:1$ (смесь метасиликата кальция, непрореагировавшей части гидроокиси кальция и щелочи) добавляли 1,6 л* исходного щелочно-кремнеземистого раствора, затем вновь включалась мешалка, и проводилась каустификация. Продолжительность второй стадии—30 минут. Полученная пульпа фильтровалась и подвергалась шестикратной прямоточной промывке при $Ж:Т = 10:1$.

В опытах были использованы известь с содержанием в весовых %: $CaO_{\text{акт}} - 96,27$, $CaCO_3 - 2,28$, $R_2O_3 - 0,5$, $MgO - 0,25$, $SiO_2 - 0,75$; и щелочно-кремнеземистые растворы с содержанием: $R_2O_{\text{общ}}$ (г/л) в пересчете на Na_2O 85,5, SiO_2 в первой стадии каустификации 25, во второй—50.

Химический анализ полученного метасиликата кальция приведен в таблице. Удельная поверхность $CaSiO_3$ определялась адсорбционным методом в среде азота [3]. Как следует из таблицы, при проведении процесса каустификации известью увеличение содержания K_2O в растворе от 0 до 69,9 г/л приводит к увеличению удельной поверхности $CaSiO_3$ от 40 до 88,5 м²/г, т. е. в 2,2 раза; при этом ухудшается процесс промывки, что приводит к увеличению содержания R_2O в $CaSiO_3$ в 2,2 раза.

Таблица

Зависимость удельной поверхности и содержания R_2O в метасиликате кальция от соотношения K_2O/Na_2O в исходном растворе

Соотношение K_2O/Na_2O в растворе	Состав осадка после VI-ой промывки, % вес.						Удельная поверхность, м ² /г	Примечание
	Na_2O	K_2O	R_2O в пересчете на $Na_2O_{\text{общ}}$	CaO	SiO_2	CaO/SiO_2		
—	0,270	0,072	0,318	46,20	43,66	1,12	40,0	Каустификация проводилась с известью
0,77	0,270	0,240	0,428	39,90	41,20	1,10	44,0	
0,97	0,304	0,360	0,542	35,00	32,70	1,14	51,0	
1,86	0,270	0,660	0,706	43,40	46,70	1,00	88,5	
—	1,755	0,072	1,802	36,75	41,05	0,96	93,0	Каустификация проводилась с известковым молоком
0,81	1,215	0,660	1,450	31,50	37,67	0,89	102,8	
0,97	1,249	1,020	1,570	37,60	45,60	0,88	120,0	
1,74	0,810	1,200	1,600	34,12	40,42	0,90	150,0	

При использовании известкового молока взамен извести получается метасиликат кальция с удельной поверхностью в 2,3 раза больше (93,0 м²/г), что объясняется более высокой дисперсностью $Ca(OH)_2$ в известковом молоке. При гашении известью щелочно-кремнеземистых растворов, содержащих K_2O , увеличивается дисперсность полученного $Ca(OH)_2$, что приводит к увеличению удельной поверх-

* Количество исходного раствора определено исходя из материального баланса опыта.

ности полученного метасиликата кальция. Так как при использовании известкового молока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уже находится в дисперсном состоянии, увеличение содержания K_2O в растворе в этом случае сравнительно меньше влияет на удельную поверхность полученного CaSiO_3 .

Применение известкового молока и увеличение содержания K_2O в растворе позволяют получить метасиликат кальция с удельной поверхностью 93—150 $\text{м}^2/\text{г}$ против 40,0—88,5 $\text{м}^2/\text{г}$, однако процесс промывки в этом случае протекает хуже и содержание R_2O в осадке увеличивается до $1,6 + 1,8\%$.

Как следует из вышесказанного, изменение соотношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в щелочно-кремнеземистых растворах с применением в процессе каустификации извести или известкового молока приводит к получению метасиликата кальция с различными удельными поверхностями, что необходимо учитывать как при разработке непрерывной технологической схемы получения метасиликата кальция из щелочно-кремнеземистых растворов, так и при определении количества промывных вод и кратности промывок.

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑՈՒՄ

VI. ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՏՆՍԱԿԱՐԱՐ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՓՈՓՈԽՈՒՄԸ ԿԱԽՎԱՄ

ՀԻՄՔԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ

ՀԱՐԱՐԵՐՈՒԹՅՈՒՆՑ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Ի. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է հիմքասիրիկատային լուծույթների կառուտիֆիկացման պրոցեսում ստացված կալցիումի մետասիրիկատի տեսակարար մակերեսի փոփոխումը կախված լուծույթներում կալիումի և նատրիումի օքսիդների քանակների փոփոխությունից:

Ցույց է տրված որ, պրոցեսում կրակաթի օգտագործումը, ինչպես նաև հիմքասիրիկատային լուծույթում կալիումի օքսիդի քանակի ավելացումը բերում է ստացված կալցիումի մետասիրիկատի տեսակարար մակերեսի մեծացմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема, Труды Всесоюзного совещания 1960 г., РНТИ СНХ АрмССР, Ереван.
2. Г. Г. Мартirosян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 454 (1967).
3. Т. В. Крмоян, Г. И. Микаелян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 307 (1958).

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЛИТИЗАЦИИ ФАРФОРА

Х. О. ГЕВОРКЯН и Г. Х. ГЕВОРКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 26 III 1968

Рассматриваются вопросы муллитизации фарфора. Приведены результаты экспериментальных данных и полученная их математической обработкой зависимость муллитизации от температуры обжига и содержания полевого шпата. Сделано заключение, что зачаточный муллит является продуктом изменения каолинита и лишь в области высокотемпературного нагрева в муллитизации участвует полевошпатовый расплав.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Процессы, происходящие при обжиге фарфора, неразрывно связаны с муллитизацией черепка, которому в керамической технологии придается большое значение [1]. Многие ценные технические свойства керамических изделий объясняются образованием кристаллов муллита.

Несмотря на большое число исследований, процесс муллитизации еще не получил общепринятого толкования, что объясняется главным образом отсутствием точного способа количественного определения содержания муллита в керамических материалах [2].

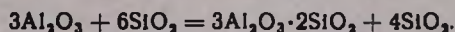
Петрографическим способом трудно получить точные результаты измерения муллитизации, так как в обожженных продуктах иглы муллита образуют тончайшее переплетение со стекловидной фазой, в результате чего кристаллы муллита не поддаются четкому количественному подсчету.

Общепринятым является химико-аналитический способ, который заключается в определении нерастворимого остатка после обработки навески плавиковой кислотой. При этом получают заниженные результаты, особенно значительные для материалов, обожженных при сравнительно низких температурах, когда при действии плавиковой кислотой тонкодисперсные частицы муллита уносятся раствором.

Лучшие результаты получаются при рентгенографическом способе; при этом количественное определение состава минеральной смеси основано на зависимости интенсивности линий на рентгенограмме от процентного содержания составных частей в смеси.

Во многих исследованиях выводы разных авторов расходятся по вопросам о том, что является источником образования муллита [3, 4].

Изучение физико-химических процессов структурообразования фарфора показывает, что муллит образуется в результате взаимодействия продуктов разложения каолинита:



Однако, при отсутствии жидкой фазы образовавшиеся муллитовые кристаллы находятся в зачаточном состоянии и имеют столь небольшие размеры, что трудно обнаруживаются обычными методами изучения микроструктуры. Появление жидкой фазы способствует росту размеров кристаллов.

Имеется и другое толкование этого вопроса, согласно которому кристаллы муллита могут выкристаллизовываться из полевошпатового расплава. Это мнение не подтверждается соответствующими опытными данными. Так, проведенное нами предварительное микроструктурное исследование продукта остывания расплава чистого полевого шпата показало, что в таких условиях муллит не образуется; так же не был обнаружен муллит в шлифах обожженных образцов двухкомпонентной смеси кварца и полевого шпата. Появление игловидного муллита внутри остеклованных зерен полевого шпата трудно объяснить миграцией глинозема из соседних зерен измененного каолинита, так как при столь высоких температурах, когда образуется полевошпатовый расплав, в продуктах изменения каолинита глинозем находится не в свободном состоянии, а в виде зачаточных образований муллита. Очевидно, только количественные методы исследования муллитизации могут внести ясность в решение данного вопроса.

С этой целью были приготовлены трехкомпонентные керамические массы, содержащие просяновский каолин, чупинский полевой шпат и жильный кварц (табл. 1).

Таблица 1

	Содержание окислов, %								п. п. п.
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Каолин	46,69	0,33	37,42	0,44	0,79	0,55	0,12	0,80	13,35
Полевой шпат	67,74	сл.	19,10	0,10	0,19	0,17	2,44	12,51	0,71
Кварц	99,10	—	0,28	0,13	0,09	0,20	—	—	—

Для установления зависимости муллитизации от содержания полевого шпата в изучаемых составах количественное отношение каолин:кварц оставляли постоянным, равным 60:40, при переменном содержании полевого шпата (табл. 2).

Трехкомпонентные смеси обжигались в лабораторной печи в температурной области 1150—1450°, со скоростью нагрева 3° в минуту и выдержкой в течении 150 минут при каждой температуре. Результаты рентгенографического определения содержания муллита в обожженных массах приведены в таблице 2.

Таблица 2

Составы		Содержание муллита, %				
№	содержание п. шпата, %	в образцах, обожженных при температурах (°C)				предельное содержание по % Al ₂ O ₃ в каолине
		1150	1250	1350	1450	
70	0	9,87	25,82	27,74	33,50	36,24
72	20	11,60	25,10	26,32	30,22	28,99
73	30	12,05	23,44	24,76	28,31	25,37
74	40	10,73	17,62	22,05	24,48	21,74
76	60	8,20	12,47	15,68	17,23	14,50

Эти данные позволяют сделать следующие дополнительные выводы по рассматриваемому вопросу.

Если источником муллитобразования является только каолини-
товое вещество, то предельное теоретически возможное содержание
муллита будет определяться количеством Al_2O_3 в каолине, а в про-
дуктах обжига содержание муллита не должно превышать это пре-
дельное количество. Действительно, опытные данные показывают, что
это заключение достаточно хорошо выдерживается для тех составов,
в которых отсутствует полевой шпат (состав 70), а также и в том
случае, когда в составе содержится полевой шпат, однако темпера-
тура обжига настолько невысокая (не выше 1300°), что в обжигаемой
массе образуется полевошпатовый расплав слишком высокой вязкости.

Что же касается образцов, содержащих полевой шпат и обож-
женных не ниже 1350° , то для них вышеприведенное заключение не
выполняется, а именно, в них содержание муллита превышает пре-
дельное количество, определенное по содержанию Al_2O_3 в каолини-
товом компоненте. Это можно усмотреть для составов 72 и 73 после
обжига при 1450° и составов 74 и 76 после обжига при 1350° (см.
табл. 2).

Учитывая установленное превышение содержания муллита сверх
его предельного количества (по % Al_2O_3 в каолине), можно предпо-
ложить, что муллит образуется не только за счет глинозема из као-
лина, но и за счет Al_2O_3 из расплавленного полевого шпата. Такой
вывод может быть объяснен следующим образом.

Основными источниками образования муллита являются химически
активные SiO_2 и Al_2O_3 в аморфных продуктах разрушения кристал-
лической решетки каолина. При этом наличие SiO_2 и Al_2O_3 в состоя-
нии молекулярной гомогенизации при отсутствии между ними хими-
ческой связи способствует протеканию реакции образования муллита
с большой скоростью.

Сам по себе полевошпатовый расплав при охлаждении не обра-
зует муллита; только в присутствии каолинистого вещества стано-
вится возможным участие полевошпатового вещества в муллинизации.
При этом, в случае достаточно высокой температуры (не ниже 1350°)
вязкость полевошпатового расплава уменьшается настолько, что ста-
новится возможным диффузионный перенос ионов Al^{3+} из этого рас-
плава к центрам кристаллизации муллита и создаются благоприятные
условия для участия глинозема из полевого шпата в муллитобразо-
вании. Можно полагать, что продукт изменения каолинита — зачаточ-
ный муллит — является центром кристаллизации, а полевошпатовый
расплав путем диффузионного переноса поставляет дополнительное
количество ионов Al^{3+} , необходимое для роста размеров муллита.

Для установления количественной зависимости содержания мул-
лита (P_μ) от температуры обжига (t) данные таблицы 2 были подвер-
гнуты корреляционному анализу [5]. Его результаты приведены в
таблице 3, где r — коэффициент корреляции между P_μ и $\lg t$, σ_r —
средняя квадратичная ошибка, ρ — коэффициент регрессии, $P_{пш}$ — содер-
жание полевого шпата в исходной массе (в %).

Таблица 3

№ состава	r	a_r	$P_{\text{пш}} (\%)$	У р а в н е н и е
70	+0,974	0,025	0	$P_m = 239 \lg t - 718,79$
72	+0,944	0,031	20	$P_m = 171 \lg t - 508,81$
73	+0,949	0,050	30	$P_m = 155 \lg t - 460,05$
74	+0,982	0,018	40	$P_m = 131 \lg t - 388,71$
76	+0,994	0,006	60	$P_m = 94,1 \lg t - 279,65$

В общем виде температурную зависимость муллитизации можно представить в следующем виде (рис. 1):

$$P_m = \rho \lg t + \beta, \quad (1)$$

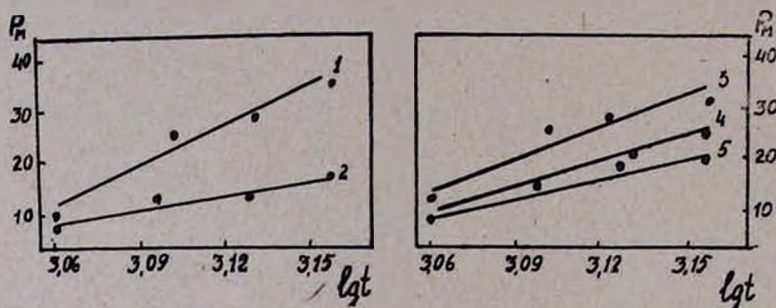


Рис. 1. Температурная зависимость муллитизации для составов 1 — 70; 2 — 76; 3 — 72; 4 — 73; 5 — 74.

где ρ и β — величины, существенно зависящие от содержания полевого шпата.

Прямым на рисунке 2 соответствуют уравнения

$$\lg \rho = -a_1 \cdot P_{\text{пш}} + b_1, \quad (2)$$

$$\lg \beta = -a_2 \cdot P_{\text{пш}} + b_2, \quad (3)$$

где $a_1 = 66,5 \cdot 10^{-4}$; $b_1 = 2,3785$; $a_2 = 67,2 \cdot 10^{-4}$; $b_2 = 2,8546$ с коэффициентами корреляции соответственно $r_1 = -0,993 \pm 0,007$ и $r_2 = -0,999 \pm 0,002$.

Объединяя (1), (2) и (3), получаем

$$P_m = 10^{-a_1 \cdot P_{\text{пш}} + b_1} \cdot \lg t + 10^{-a_2 \cdot P_{\text{пш}} + b_2}. \quad (4)$$

Уравнение (4) выражает зависимость процесса муллитизации от температуры обжига и содержания полевого шпата в массе.

Из выражения (1) температурной зависимости муллитизации можно усмотреть, что положительные значения P_m получаются лишь при определенной минимальной температуре обжига: для состава без полевого шпата ($P_{\text{пш}} = 0$) эта минимальная температура составляет

1000°, а для всех остальных составов, содержащих переменное количество полевого шпата ($P_{\text{шп}} > 0$), эта минимальная температура одна и та же, независимо от состава массы, и равна 937° (колебания в пределах от 930 до 945°). Такое постоянство температуры начала образования муллита закономерно связы-

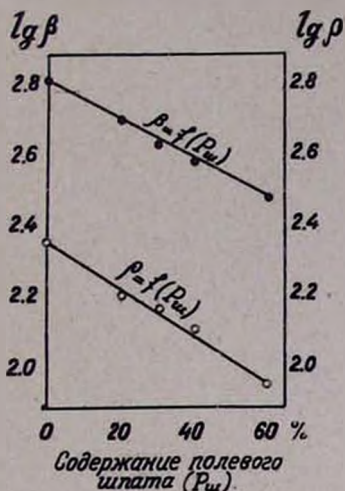


Рис. 2. Зависимость параметров уравнения I от содержания полевого шпата в массе.

вается с вышеизложенным описанием процесса муллитизации и дает возможность для заключения, что установленная минимальная температура начала муллитизации (937°) хорошо совпадает с областью первого экзотермического эффекта термограммы каолинита. При этом независимость этой начальной температуры от содержания полевого шпата в массе является еще одним подтверждением первичного образования муллита за счет внутримолекулярных превращений каолинита. Такой вывод также подтверждается образованием муллита в каолинсодержащих керамических изделиях и в природных условиях на контакте глинистых сланцев и изверженных пород. При этом хотя и зачаточное мул-

литообразование происходит за счет продуктов изменения глинистого вещества, однако в области высоких температур обжига по мере увеличения количества жидкой фазы в процессах муллитизации принимает участие также глинозем из полевошпатового расплава, который поставляет дополнительное количество ионов Al^{3+} для роста линейных размеров муллитовых кристаллов.

ՀԵՆԱՊԱԿՈՒ ՄՈՒԼԻՏԱՅՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Խ. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ ԵՎ Գ. Խ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Քննարկվում են ճենապակու մուլիտացման հարցերը: Մուլիտի առաջացման մասին կա երկու տեսակետ—առաջացում կամ կառլինիտի ֆիզիկա-քիմիական փոփոխությունից, կամ դաշտասպաթային հալվածքի բյուրեղացմամբ:

Ինքզինքն են փորձնական հետազոտության արդյունքները. այդ տվյալների մաթեմատիկական մշակությամբ ստացված է մուլիտացման կախումը թերթման ջերմաստիճանից և խառնուրդի մեջ դաշտային սպաթի պարունակությունից:

Փորձնական տվյալների հիման վրա արվում է եզրակացություն, որ սաղմային մուլիտը կառլինիտի փոփոխությունների արդյունք է: Միայն բարձր

չեւրմաստիճանների տիրույթում մուլիտացմանը մասնակցում է նաև դաշտասպաթային հալվածքը, որը տալիս է մուլիտի բյուրեղների աճման համար լրացուցիչ քանակով ալյումինիումի իոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. П. Будников, X. О. Геворкян, Фарфор. Гизместпром, Москва, 1955.
2. В. Эйтель, Физическая химия силикатов. ИЛ, Москва, 1962, стр. 741.
3. X. О. Геворкян, Тр. Ер. политехнического института, 9, 67, 1955.
4. В. В. Лапин, Сб. "Сырьевые ресурсы тонкокерамической промышленности СССР и пути их использования", Изд. АН СССР, 1948, стр. 126, Москва.
5. А. К. Митропольский, Техника статистических вычислений, Физматгиз, Москва, 1961.

РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИВНОГО СПОСОБА СУШКИ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ ДВУВОДНОГО ГИПСА

1. ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА И ГИДРАТАЦИИ РАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНЫАН и Л. Г. БАГИНОВА

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 25 IV 1968

Изучены дегидратация фосфогипса в интервале температур 200—500° с получением растворимого ангидрита и его гидратация при относительной влажности воздуха 75% и смачивании водой. Показана возможность получения двуводного гипса с заданной остаточной влажностью при смешении влажного фосфогипса с растворимым ангидритом. Предложена новая схема сушки фосфогипса.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 2.

Одним из основных условий использования фосфогипса в цементной промышленности для регулирования сроков схватывания и в сельском хозяйстве взамен природного гипса является применение его в форме двугидрата.

Фосфогипс, полученный в производстве экстракционной фосфорной кислоты, содержит в среднем 40—45% общей влаги и находится в виде подвижного шлама, транспортировка которого связана с большими трудностями. Для транспортировки, дозировки, хранения и перемешивания механическая влага двуводного гипса не должна составлять более 8—12%.

Известно, что отщепление 1,5 молекулы воды от дигидрата сульфата кальция начинается уже при 66—70°; поэтому для организации сушки фосфогипса с получением двуводного гипса необходимо, чтобы температура материала в печи не превышала 60°. Проведение процесса сушки при этих условиях приводит либо к снижению производительности печи, либо к нерациональному использованию тепла.

Задача настоящей работы сводится к проведению сушки части фосфогипса при более высокой температуре до состояния растворимого ангидрита, а затем, путем смешивания его с исходным фосфогипсом—к получению дигидрата сульфата кальция с необходимым содержанием механической влаги [1].

Экспериментальная часть

Работа проводилась с полученным из Воскресенского химкомбината фосфогипсом следующего химического состава (%): CaSO_4 —93,75, P_2O_5 —1,41, F_2 —0,242, нераствор, остаток—4,32, п. п. п.—0,7.

Сушку фосфогипса проводили в лабораторном сушильном шкафу в интервале температур от 200 до 500° при продолжительности нагрева: 15, 30, 60 и 90 минут по 500 г в каждом опыте. Гидратацию высушенных проб проводили после их охлаждения в эксикаторе в открытых бюксах, помещенных над насыщенным раствором хлористого натрия, при относительной влажности воздуха (φ) 75%.

Относительная влажность 75% является [2] стабильным состоянием полуводного гипса. Пробы выдерживались в эксикаторе в течение 7 дней. Ежедневно определялась степень гидратации продуктов обжига (по прибавке веса).

Обсуждение результатов

В таблице 1 сведены результаты сушки фосфогипса в зависимости от температуры и времени нагрева. Как видим, при всех температурах (200, 250, 300, 350, 400 и 500°) в течение 30 минут пробы оказываются в достаточной степени обезвоженными и по содержанию остаточной влаги мало разнятся.

Таблица 1

Т-ра сушки материала, °C	Время, мин	Гидратная вода, %
200	15	2,95
	30	0,67
	60	0,42
	90	0,42
250	15	2,86
	30	0,50
	60	0,49
	90	0,47
300	15	1,37
	30	0,50
	60	0,30
	90	0,25
350	15	1,80
	30	0,40
	60	0,35
	90	0,27
400	15	1,80
	30	0,40
	60	0,35
	90	0,27
500	15	0,37
	30	—
	60	—
	90	—

Таблица 2

Гидратация продуктов сушки при $\varphi=75\%$

Режим сушки		Содержание H ₂ O (% прибавки веса)					
температура, °C	время, мин	после хранения в эксикаторе, сутки					после подсушивания
		1	2	3	4	7	
200	30	7,50	7,50	7,67	7,67	7,67	5,16
	60	7,62	7,68	7,82	7,82	7,83	5,40
	90	7,52	7,62	7,72	7,72	7,73	5,50
250	30	7,07	7,09	7,09	7,0	7,2	5,02
	60	7,09	7,12	7,12	7,13	7,22	4,95
	90	7,32	7,29	7,29	7,3	7,3	5,05
300	30	6,93	6,93	7,16	7,16	7,20	4,72
	60	5,9	5,92	6,2	6,3	6,3	4,50
	90	6,65	6,72	6,96	7,02	7,02	4,22
350	30	4,43	4,37	4,61	5,67	4,67	3,07
	60	4,87	4,87	4,86	4,87	4,87	3,11
	90	4,29	4,29	4,29	4,20	4,20	2,65
400	30	2,54	2,54	2,89	2,85	2,83	1,65
	60	2,14	2,18	2,55	2,5	2,49	1,24
	90	2,17	2,49	2,49	2,5	2,50	1,27
500	30	0,985	1,985	1,49	1,49	1,49	0,282
	60	1,26	1,28	1,77	1,77	1,76	0,265
	90	0,58	1,06	1,03	1,01	1,07	0,225

Результаты изучения гидратации продуктов сушки при относительной влажности 75% приведены в таблице 2. Из полученных данных видно, что прибавка веса в пробах, высушенных при 200—250°, после первых суток хранения достигает равновесного состояния и

примерно соответствует количеству воды в полугидрате сульфата кальция. Дальнейшее увеличение температуры сушки замедляет процесс гидратации гипса, а для проб, высушенных при 500° , оно составляет $0,22-0,28\%$, что объясняется наличием в пробе большого количества нерастворимого ангидрита. По существующей методике [2] проводили определение фазового состава продуктов гидратации, результаты которого приведены в таблице 3, откуда видно, что в пробах, высушенных при $200-250^{\circ}$, нерастворимый ангидрит почти отсутствует, но по мере увеличения температуры сушки фосфогипса количество его растет, что приводит к нежелательным результатам.

Таблица 3

Режим сушки		Состав продукта сушки, %		Состав продукта после гидратации, %		
температура, $^{\circ}\text{C}$	время, мин	CaSO_4 раст. ангидрит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 нераст. анг. (по разности)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
200	30	80,7	11,3	86,5	—	6,33
	60	84,7	6,2	87,1	—	6,65
	90	86,2	3,3	86,2	—	6,55
300	30	78,9	7,6	91,3	0,9	1,73
	60	77,8	9,3	90,9	1,0	1,89
	90	78,7	7,5	89,5	1,0	1,25
300	30	72,5	5,7	78,2	15,0	—
	60	68,0	4,7	72,7	21,0	—
	90	67,0	4,7	71,7	22,0	—
350	30	46,3	3,7	50,0	43,7	—
	60	46,9	3,6	50,5	43,7	—
	90	39,9	3,9	43,8	59,9	—
400	30	5,7	—	7,8	86,4	—
	60	3,9	—	5,9	87,8	—
	90	4,1	—	6,0	87,7	—
500	30	2,4	—	2,7	90,3	—
	60	2,1	—	2,4	30,1	—
	90	2,1	—	2,2	90,7	—

Примечание: все пробы хранились при $\varphi = 75\%$ в течение суток.

С целью получения двухводного гипса изучали гидратацию высушенных проб путем их смачивания (табл. 4). Проб, высушенные при 200 и 250° , после смачивания водой уже через 2 часа полностью восстанавливаются до состояния двухводного гипса, и количество связанной воды в них после удаления гигроскопической влаги (при 60° до постоянного веса) составляет $19,35$ или $99,2\%$ стехиометрической нормы.

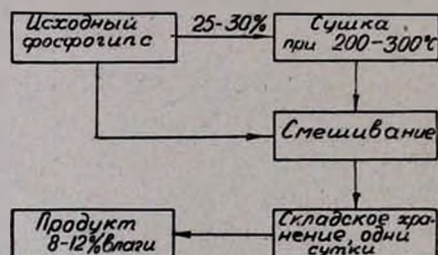
В пробах, высушенных при 300° (30 и 60 минут), время гидратации гипса до двухводного составляет 1 сутки, а в остальных пробах полное превращение полуводного гипса в двухводный не заканчивается даже через 7 суток.

Полученные результаты послужили основой для разработки схемы интенсивной сушки фосфогипса с получением дигидрата сульфата

Таблица 4

Температура сушки фосфогипса, °С	Время сушки, мин	Прибавка веса после удаления гигроскопической влаги, %				
		через 2 часа после смешения	через 1 день	через 2 дня	через 3 дня	через 6 дней
200	30	19,3	0,04	нет	—	—
	60	19,3	—	—	—	—
	90	19,3	—	—	—	—
250	30	19,35	—	—	—	—
	60	19,35	—	—	—	—
	90	19,35	—	—	—	—
300	30	18,9	0,64	—	—	—
	60	18,4	0,98	—	—	—
	90	18,8	—	—	—	—
400	30	10,0	0,13	—	0,31	0,24
	60	10,1	0,19	0,84	1,17	0,34
	90	10,0	0,16	0,98	1,14	0,33
500	30	3,1	0,08	0,29	0,43	0,38
	60	3,0	0,12	0,19	0,39	0,35
	90	3,0	0,08	0,20	0,39	0,31

кальция с содержанием до 12% механической влаги. Сущность метода заключается в следующем: часть влажного фосфогипса высушивается до состояния растворимого ангидрита при 200—300°, смешивается с исходным влажным фосфогипсом и после складского хранения в течение суток весь растворимый ангидрит превращается в двухводный гипс.



Принципиальная схема сушки фосфогипса.

Полученные результаты подтверждены термографическими, рентгенографическими и кристаллооптическими анализами.

Таким образом, разработанный способ дает возможность исключить непосредственную сушку большей части исходной массы фосфогипса, обеспечивает значительную интенсификацию процесса за счет возможности его проведения при более высокой температуре, что приводит к экономии топлива и трудовых затрат.

ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ԶՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

1. ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՐԱՏԱՑՄԱՆ ԵՎ ԼՈՒԾԵԼԻ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո մ

200—500°-ի սահմաններում ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացման, օդի 75% հարաբերական խոնավության պայմաններում և թաց միջավայրում լուծելի անհիդրիտի հիդրատացման ուսումնասիրությունը թույլ է տվել մշակելու ֆոսֆոգիպսի ինտենսիվ շորացմամբ երկշուր գիպսի ստացման եղանակ:

Մշակված եղանակի իմաստը կայանում է նրանում, որ 40—45% խոնավություն պարունակող ֆոսֆոգիպսի միայն մի մասը շորացվում է 200—300°-ում, մինչև լուծելի անհիդրիտի վիճակը, այնուհետև ստացված շոր նյութը խառնվում է թաց ելանյութի հետ, որի խոնավության շնորհիվ մեկ օրվա ընթացքում լուծելի անհիդրիտը վերականգնվում է երկշուր գիպսի: Խառնման ժամանակ թաց և շոր նյութերի հարաբերությունը պահպանվում է այնպես, որ պատրաստի արտադրանքում մնացորդային ազատ խոնավությունը կազմի 8—12%:

Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս շորացման պրոցեսը դարձնել ավելի ինտենսիվ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, А. Г. Базинова, Решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 1152862/29—14.
2. Руководящее указание—определение состава гипсовых вяжущих. Промстройиздат, Москва (1952).

УДК 541.24+547.269.1+678.763.2

РЕГУЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИХЛОРОПРЕНА *n*-ГЕКСИЛМЕРКАПТИДАМИ

Р. А. КАРАПЕТЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 IV 1968

Показано, что *n*-гексилмеркаптиды лития, натрия и калия можно применять как регуляторы при эмульсионной полимеризации хлоропрена. Изучена кинетика расхода данных меркаптидов по всему ходу полимеризации.

Показано, что при определенной концентрации меркаптида молекулярный вес полихлоропрена, вплоть до 98% конверсии, практически не меняется. Установлено, что расход меркаптида и скорость полимеризации мало, но закономерно увеличиваются при переходе от меркаптида лития к меркаптиду калия. Меркаптиды являются подходящими регуляторами для полихлоропрена и дают возможность варьировать молекулярный вес полимера в широких пределах.

Рис. 3, библиограф. ссылок 7.

Различные меркаптаны нашли широкое применение в синтезе полимеров в качестве регуляторов. В ряде исследований изучена кинетика расхода меркаптанов при эмульсионной полимеризации хлоропрена [1—4].

Ранее нами [5] была показана регулирующая способность некоторых первичных и третичных меркаптидов при эмульсионной полимеризации хлоропрена. Однако, до настоящего времени не изучены закономерности регулирования молекулярного веса полихлоропрена в зависимости от металла, входящего в меркаптид. В данной работе мы изучили закономерности регулирования молекулярного веса полихлоропрена *n*-гексилмеркаптидами лития, натрия и калия с целью выбора более подходящего и рентабельного регулятора для получения хорошо растворимого полихлоропрена на всех этапах эмульсионной полимеризации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эмульсионная полимеризация хлоропрена проводилась при температуре $33^{\circ} \pm 1$ в двухлитровой колбе, в атмосфере воздуха по рецепту: хлоропрен — 100; $C_{12}H_{21}SO_3Na$ — 4; $K_2S_2O_8$ — 0,3; вода — 135; тиомочевина — 0,025; меркаптид — 0,4.

Меркаптиды вносились в систему в начале процесса. Концентрация непрореагировавшего меркаптида по ходу полимеризации определялась методом амперометрического титрования [6]. Результаты

измерений по кинетике расхода *n*-гексилмеркаптидов лития, натрия и калия приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, все меркаптиды по ходу полимеризации хлоропрена расходуются равномерно, тогда как соответствующий меркаптан, как было установлено [3], расходуются неравномерно; при этом гексильовый меркаптан полностью расходуются до 70% конверсии. Рассмотрение кривых (рис. 1) показывает, что с переходом от *n*-гексилмеркаптида лития к *n*-гексилмеркаптиду калия, скорость его расходования увеличивается.

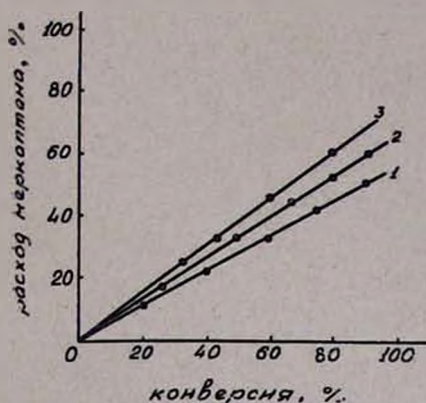


Рис. 1. Расход *n*-гексилмеркаптидов. 1—*n*-гексилмеркаптимид лития; 2—*n*-гексилмеркаптимид натрия; 3—*n*-гексилмеркаптимид калия.

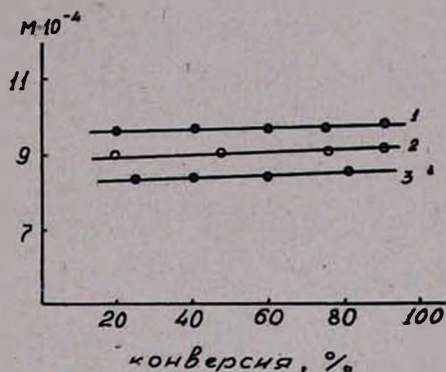


Рис. 2. Зависимость средневязкозиметрического молекулярного веса от конверсии хлоропрена, регулируемого меркаптами. 1—*n*-гексилмеркаптимид лития; 2—*n*-гексилмеркаптимид натрия; 3—*n*-гексилмеркаптимид калия.

С целью установления влияния указанных меркаптидов на молекулярный вес полихлоропрена по всем этапам полимеризации была определена зависимость средневязкозиметрического молекулярного веса полимера от конверсии хлоропрена (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что с ростом степени конверсии (вплоть до 98%) молекулярный вес полихлоропрена почти не изменяется. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса выражается уравнением

$$[\eta] = 1,60 \cdot 10^{-4} M_w^{0,70}.$$

При *n*-гексилмеркаптимиде лития молекулярный вес полихлоропрена находится в пределах 93000—96000, при *n*-гексилмеркаптимиде натрия—90000—92000, а при *n*-гексилмеркаптимиде калия—88000—90000. Во всех случаях образования геля не наблюдается. При применении соответствующего меркаптана после ~70% конверсии молекулярный вес полихлоропрена резко увеличивается и образуется гель.

Регулированный меркаптимидом полихлоропрен более стабилен при хранении, чем полихлоропрен меркаптанового регулирования. Весьма вероятно, что лабильные 1,2- и 3,4-звенья в макромолекуле полихло-

ропрена легко реагируют с меркаптидами, приводя к более стабильному состоянию 1,2- и 3,4-звеньев [7].

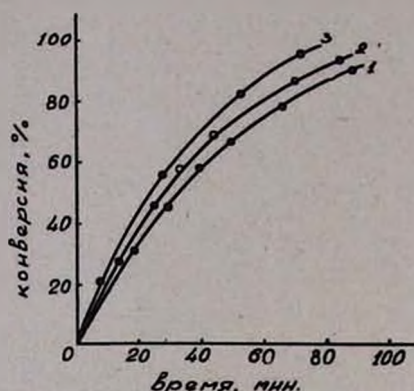


Рис. 3. Зависимость конверсии мономера от продолжительности полимеризации. 1—*n*-гексилмеркаптим лития; 2—*n*-гексилмеркаптим натрия; 3—гексилмеркаптим калия.

На рисунке 3 приведена зависимость конверсии мономера от продолжительности полимеризации. Эти данные показывают, что скорость полимеризации мало, но закономерно увеличивается при переходе от меркаптида лития к меркаптиму калия. В среднем, полимеризация заканчивается за два часа. Можно полагать, что меркаптимы являются более подходящими регуляторами и дают возможность варьировать молекулярный вес полимера в широких пределах.

ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ՀԵՔՍԻԼՄԵՐԿԱՊՏԻՆԵՐՈՎ

Ռ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ ԵՎ Լ. Գ. ՄԵԼԵՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ լիթիումի, նատրիումի և կալիումի առաջնային հեքսիլմերկապտիդները կարելի է օգտագործել որպես պոլիմերի մոլեկուլային կշռի կարգավորիչ՝ քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերման ժամանակ։ Ուսումնասիրված է տվյալ մերկապտիդների ծախսի կինետիկան։ Ցույց է տրված, որ մերկապտիդների որոշակի կոնցենտրացիայի դեպքում պոլիմերի մոլեկուլային կշռը կոնվերսիայի ամբողջ տիրույթում շատ քիչ է փոխվում։ Մերկապտիդի ծախսը և պոլիմերացման արագությունը քիչ, բայց օրինաչափ կերպով մեծանում են լիթիումի մերկապտիդից կալիումի մերկապտիդին անցնելիս։

Ուսումնասիրությունների տվյալներից հետևում է, որ մերկապտիդները պոլիքլորապրենի համար ավելի հարմար կարգավորիչներ են և հնարավորություն են տալիս պոլիմերի մոլեկուլային կշռը փոփոխել լայն սահմաններում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. W. McFarland, R. Partser, J. of Appl. Pol. Sci., 7, 675 (1963).
2. M. Morton, J. Pilrma, J. Pol. Sci., 19, 563 (1956).
3. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 262 (1966).
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).
5. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 874 (1968).
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунатянц, Арм. хим. ж., 19, 402 (1966).
7. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, (1968).

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

Х. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НЕКОТОРЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМҚОЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

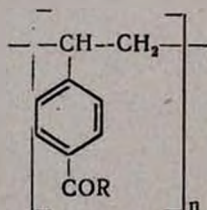
Поступило 6 V 1968

Изучены термомеханические свойства двух полимераналогичных рядов полимеров некоторых 4-замещенных стиролов: кетонов (4-ацилстиролов) и производных 4-винилбензойной кислоты (эфиров и амидов). С увеличением длины заместителя в положении-4 полистирола понижаются температура стеклования и интервал высокоэластичного состояния. Введение ацильной, карбалкоксильной и амидной группировок в положение-4 повышает эластичность по сравнению с полистиролом.

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

Известно, что изучение термомеханических свойств полимеров как, например, определение температуры стеклования (T_g), зачастую решает вопрос об областях использования того или иного полимера.

Ранее нами были описаны синтез и полимеризация ряда 4-замещенных стиролов [1]. Представляло интерес выяснить влияние различных заместителей в *пара*-положении полученных полистиролов на термомеханические свойства. С этой целью в настоящей работе изучены термомеханические свойства полимеров двух полимераналогичных рядов 4-замещенных стиролов: кетонов (4-ацилстиролов) и производных 4-винилбензойной кислоты (эфиров и амидов) с общей формулой:



где R

- I. CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_7H_{15} , $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2$, C_8H_5 , *п*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$, *п*- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$;
- II. CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$, CH_3NH , $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$.

HCl

HCl

Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным и сотрудниками [2], позволяющем определять T_g порошкообразных высокомолекулярных веществ. Прилагаемая нагрузка была равна $0,34 \text{ кг/см}^2$. Все изученные полимеры были получены в одинаковых стандартных условиях путем полимеризации соответствующих 4-замещенных стиролов в растворе. Для сравнения термомеханических свойств определяли также T_g полистирола, полученного в тех же условиях. T_g определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой к оси абсцисс; полученные данные приведены на рисунках 1–3 и в таблице.

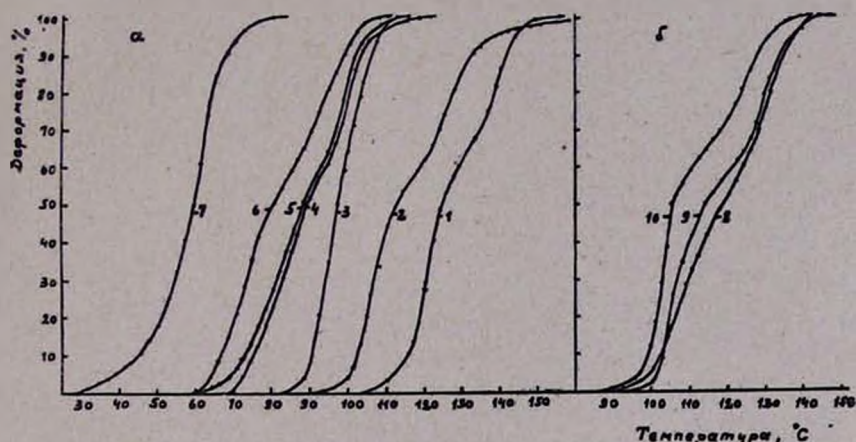


Рис. 1. Термомеханические свойства полимеров 4-ацилстиролов. $R = 1 - \text{CH}_3$; 2 — C_2H_5 ; 3 — полистирол; 4 — C_3H_7 ; 5 — C_4H_9 ; 6 — C_5H_{11} ; 7 — C_7H_{15} ; 8 — $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 9 — $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 10 — C_6H_5 .

Следует отметить, что молекулярные веса изученных полимеров были достаточно высоки и не могли оказывать влияние на T_g полимеров; известно, что величина молекулярного веса оказывает влияние на физические свойства полимера только до определенных пределов их значения [3]. Так, наши исследования показали, что оба образца полимеров 4-винилбензойной кислоты с характеристическими вязкостями соответственно $[\eta] = 0,78$ и $[\eta] = 0,2$ имели одну и ту же T_g , равную 113° .

Как видно из термомеханических кривых, как у полимерных эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты, так и алкил-4-винилфенилкетонов с увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение T_g и постепенное уменьшение высокоэластичного интервала. Начиная уже для полимеров с $R = \text{C}_3\text{H}_7$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ соответственно, наблюдается довольно резкое отличие эластичности, а при $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$ и $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ полимеры почти теряют эластичность, несмотря на отсутствие особых различий в величинах молекулярных весов их образцов. Очевидно, удлинение хвоста звеньев в полимерной цепи приводит к уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул, в резуль-

тате чего возможна подобная последовательность термомеханических кривых для обоих полимераналогичных рядов. Причиной понижения эластичности можно считать укрупнение размеров звеньев макромолекул и увеличение сегментов цепи.

Из-за структурного сходства полимеров 4-арилстиролов можно было предположить, что термомеханические свойства этих полимеров (см. рис. 1, б) не должны проявлять особых различий.

Как и следовало ожидать, наличие CH_3 или CH_3O групп в *пара*-положении ароильной группировки не приводит к заметным изменениям в значениях T_g , однако оно сказывается на гибкости полимерных цепей. Температуры стеклования полимеров 4-арилстиролов располагаются в интервале $98-103^\circ$ в следующей последовательности: $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-}n < \text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-}n$. Интересно отметить, что T_g полимерных оксидов 4-винилацетофенона и 4-винилдезоксibenзоина, по сравнению с исходными полимерами соответствующих кетонов, имеют повышенное значение; у полимерных оксидов перехода в вязкотекучее состояние не наблюдается (см. табл.).

Таблица

Температуры стеклования (T_g) полимеров
4-замещенных стиролов

Полимеры эфиров и амидов 4-винилбен- зойной кислоты, R	T_g , $^\circ\text{C}$	Полимеры 4-ацил- стиролов, R	T_g , $^\circ\text{C}$
CH_3O	113	CH_3^*	116
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	94	C_2H_5	102
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	92	C_3H_7	74
<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	95	C_4H_9	70
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	76	C_5H_{11}	66
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	90	C_7H_{15}	50
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	66	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^{**}$	78
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	100	C_6H_5	98
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	82	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	99
HCl			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	74	<i>n</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	103
HCl			
CH_3NH	—		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	125		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	102		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	114		
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$	127		

* T_g полимера оксима 4-винилацетофенона— 134° .

** T_g полимера оксима 4-винилдезоксibenзоина— 111° .

При рассмотрении термомеханических свойств полимеров в ряде эфиров 4-винилбензойной кислоты изостроения ($R = \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ и *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) наблюдается пространственный эффект, связанный с за-

труднением подвижности сегментов макромолекул. Их T_c , по сравнению с соответствующими эфирами нормального строения ($R=C_2H_5O$ и C_4H_9O), выше, причем для $R=изо-C_2H_5O$ это повышение небольшое, а для $R=изо-C_4H_9O$ оно становится значительным; в обоих случаях эластичность полимеров остается приблизительно одинаковой.

При сопоставлении термомеханических кривых полимерных кетонов ($R=CH_3$, C_2H_5) и эфиров ($R=CH_3O$, C_2H_5O) видно, что T_c последних немного ниже, чем соответствующих кетонов, тогда как их эластичность значительно больше. Такое поведение, по-видимому, можно объяснить внутренним пластифицирующим действием сложно-эфирной группировки в полимерной цепи.

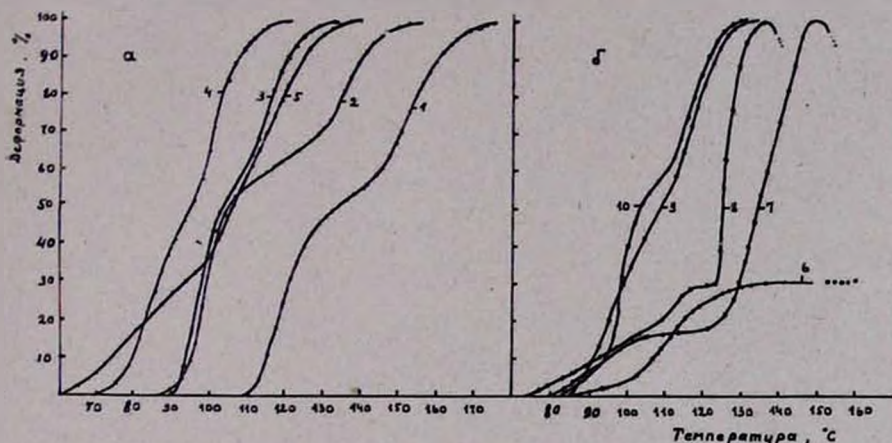


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров эфиров 4-винилбензойной кислоты. $R=$ 1— CH_3O ; 2— C_2H_5O ; 3— C_3H_7O ; 4— C_4H_9O ; 5— $C_6H_{13}O$; 6— $(CH_3)_2N(CH_2)_2O$; 7— $(CH_3)_2N(CH_2)_2O$; 8— $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2O$; 9— $изо-C_4H_9O$;

HCl

HCl

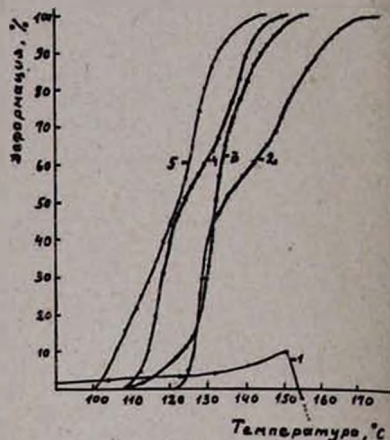
10— $изо-C_2H_5O$.

Как видно из рисунки 2, б, термомеханические кривые полимеров β -диалкиламиноэтиловых эфиров 4-винилбензойной кислоты и их гидрохлоридов имеют своеобразные формы с несколькими переходными состояниями. Необходимо отметить, что в случае полимеров указанной структуры при температуре 130—160° наблюдается структурирование с образованием нерастворимых полимеров, причем содержание азота в последних заметно ниже теоретического значения, что свидетельствует о частичном отщеплении аминов (в виде гидрохлоридов от полимерных аминоэфиров. Вполне вероятно, что образовавшиеся макромолекулы ненасыщенных полиэфиров в условиях частичного отщепления амина структурируются с образованием поперечных связей.

При изучении термомеханических свойств полимерных амидов 4-винилбензойной кислоты (см. рис. 3) наблюдается понижение T_c по мере увеличения заместителя у азота, аналогично другим полимерам 4-замещенных стирола; полимер метиламида при достижении темпе-

ратуры 150° переходит в неплавкую трехмерную форму, что объясняется, по-видимому, межмолекулярной реакцией за счет активного амидного водорода с образованием диацетиламидных поперечных связей. Как и следовало ожидать, подобное явление наблюдается также при полимеризации мономерного метиламида 4-винилбензойной кислоты в массе при $120-150^{\circ}$.

Рис. 3. Термомеханические свойства полимеров амидов 4-винилбензойной кислоты. $R =$
1 — CH_3NH ; 2 — $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; 3 — $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$; 4 —
 $(\text{CH}_2)_5\text{N}$; 5 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$.



При сравнении термомеханических кривых изученных полимеров 4-замещенных стиролов с полистиролом видно, что ацильная, карбалкокисильная и амидная группировки в положении-4 полистирола в основном придают эластичность.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

Մ. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ՑԵԿԱԿԱԿԱՍՏ ՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՐԵՆԱՆԻԿԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Գ. Զ. ԺԱՄԿՈՅԱՆ ԵՎ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի քանի 4-տեղակալված ստիրոլների երկու պոլիմեր-համանման շարքերի՝ 4-ացիլստիրոլների և 4-վինիլբենզոյական թթվի էսթերների և ամիդների պոլիմերների շերմամեխանիկական հատկությունները ծույց է տրված, որ պոլիստիրոլի 4-դիրքի տեղակալիչի մեծացմանը զուգընթաց փոքրանում է պոլիմերների ապակիացման շերմաստիճանը և բարձր էլաստիկ վիճակի տիրույթը։ Միաժամանակ ցույց է տրված, որ պոլիստիրոլին 4-դիրքում ացիլային, կարբալկոթիլային և ամիդային խմբավորումների միացնելը մեծացնում է պոլիմերների էլաստիկությունը պոլիստիրոլի համեմատությամբ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 418, 420 (1965); Высокомол. соед., 7, 707, 828 (1965). Изв. АН АрмССР (в печати).
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).
3. В. А. Каргин, Г. И. Соголова, ЖФХ, 23, 530 (1949); В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 72, 915 (1950).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.4+546.59

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЗОЛОТА (III) ФУКСИНОМ

В. М. ТАРАЯН и Д. А. МИКАЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 VII 1968

Из красителей трифенилметанового ряда для экстракционно-фотометрического определения золота (III) ранее были предложены метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый [1, 2] и метиловый зеленый [3].

Данное сообщение посвящено изучению возможностей применения для указанной цели трифенилметанового красителя—фуксина.

Предварительные опыты показали, что хлоридный комплекс золота (AuCl_4^- -ион) реакционноспособен по отношению к основному красителю—фуксину и образует в фазе органического растворителя—бутилацетата соответствующий ассоциат, спектр поглощения которого имеет максимум при длине волны 550—555 нм (рис. 1). Оптическая плотность экстракта красителя практически равна нулю. Для установления оптимальных условий экстракции исследована зависимость оптической плотности бутилацетатных экстрактов образующегося соединения золота(III) с фуксином от pH водной фазы. Для этого определенное количество раствора золота(III), содержащего не более 10 мкг Au, помещали в делительную воронку, создавали требуемое значение pH, разбавляли водой до 10 мл и, добавив 1,0 мл 0,05% раствора фуксина (основного) и 10 мл бутилацетата, встряхивали 3 минуты. После разделения фаз оптическую плотность экстракта измеряли на спектрофотометре СФ-4А при 555 нм (рис. 2). Раствором сравнения служил экстракт самого красителя.

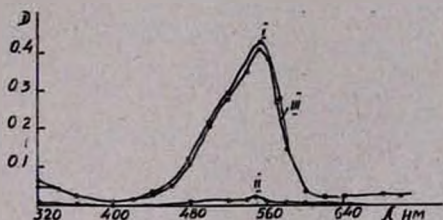


Рис. 1. Кривая светопоглощения бутилацетатных экстрактов. 1 — соединения AuCl_4^- -иона с красителем по отношению к экстрагенту; 2 — $1,56 \cdot 10^{-3}$ М раствора фуксина по отношению к бутилацетату; 3 — дифференциальная кривая ($\text{pH} \approx 1,0$, $l = 10$ мм).

Из приведенных на рисунке 2 данных следует, что оптимальная кислотность водной фазы $pH=1$. Для практически полного извлечения золота(III) однократной экстракцией достаточно применять 20-кратный избыток реактива.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,6—4,5 $\mu\text{кг}$ Au в 1 мл бутилацетата.

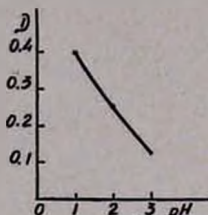


Рис. 2. Оптическая плотность бутилацетатного экстракта в зависимости от кислотности водной фазы (среда солянокислая).

Среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения бутилацетатного экстракта образующегося ассоциата, рассчитанное на основании вышеприведенного калибровочного графика, равно 80.000.

Отношение катиона красителя к аниону хлоридного комплекса золота(III) в образующемся ассоциате было определено методом изомолярных серий (рис. 3).

Результаты, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что AuCl_4^- -ион взаимодействует с катионом красителя фуксина в отношении 1:1.

В условиях образования комплекса золота(III) с фуксином изучено также влияние некоторых сопутствующих ионов. Определению не мешают заметно превосходящие золото(III) количества меди, селена(IV), теллура (IV), железа(III) и др. ионов.

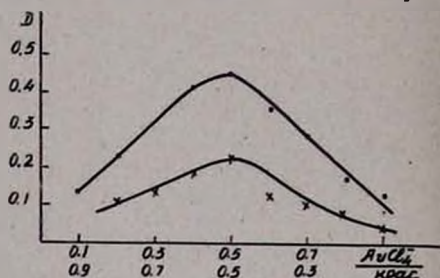


Рис. 3. Определение состава соединения AuCl_4^- -иона с фуксином методом изомолярных серий. x — с общей молярной концентрацией $1,27 \cdot 10^{-4}$; • — $2,54 \cdot 10^{-4}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Ducret, H. Mauret, *Analyt. Chim. Acta*, 21, 74 (1959).
2. И. А. Блюм, И. А. Ульянова, Труды Казахского института минерального сырья, 3, 289 (1960).
3. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Д. А. Микаелян, ДАН АрмССР, 56, № 1, 15 (1968).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.127+542.943+546.11

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В МЕДЛЕННОЙ РЕАКЦИИ
 ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ И ТРЕТЬИМ
 ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТОДОМ ЭПР

По гипотезе Льюиса и Эльбе [1], принятой в настоящее время всеми, наличие второго предела воспламенения водорода с кислородом связано с объемным обрывом цепи в реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$. В результате этой реакции активный атом водорода заменяется на менее активный радикал HO_2 . Последний в условиях, близких ко второму пределу самовоспламенения, успевает диффундировать к стенке реакционного сосуда и рекомбинировать на ней. Быстро растущая с ростом давления и температуры реакция между вторым и третьим пределами связывается с реакциями $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ [1] и $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ [2]. По установившейся схеме горения водорода в этих работах рассчитаны возможные концентрации радикалов HO_2 , которые должны возникнуть в ходе медленной реакции между вторым и третьим пределами при изменении давления и температуры, а также состава реагирующих смесей и диаметра реакционного сосуда. Однако до последнего времени при горении H_2 радикалы HO_2 никем не были экспериментально обнаружены. В предыдущих работах впервые было установлено образование HO_2 внутри полуострова самовоспламенения [3], а также в ходе очень медленной реакции под первым пределом [4]. В первой из них была применена методика, позволяющая выделить радикалы HO_2 из системы; в которой имелись в большом количестве все типы активных частиц, осуществляющих горение водорода—атомы водорода и кислорода, а также радикалы OH и HO_2 . В настоящем сообщении мы применили указанную методику для обнаружения радикалов HO_2 , образующихся в реакции, которая протекает между вторым и третьим пределами. Опыты проводились в струе водорода с кислородом при давлениях от 250 до 600 мм рт. ст. и температурах 550—600°. Реакторами служили кварцевые и молибденовые цилиндрические трубки диаметром 30 и 15 мм, длиной 30 см. Использовались реакционные сосуды, обработанные борной кислотой. В отличие от описанной ранее методики, вымораживанию на охлаждаемой жидким азотом поверхности подвергалась лишь очень небольшая доля газов, отсасываемых из реакционного сосуда через узкий капилляр. Вымороженный продукт анализировался методом ЭПР.

В описанных условиях удалось обнаружить очень большие количества радикалов HO_2 . Проведенными качественными опытами установлено, что скорость образования HO_2 сильно возрастает как с ростом давления, так и температуры. Изменение состава смеси также приводит к изменению скорости накопления HO_2 . Скорость накопления HO_2 вначале растет с увеличением концентрации водорода в смеси, затем, после достижения максимального значения, имеет место спад. Увеличение диаметра сосуда при сохранении времени контакта постоянным приводит к росту сигнала ЭПР радикала HO_2 . Полученные первые данные находятся в полном согласии с теорией.

Г. А. САЧЯН
И. К. ШАХНАЗАРЯН
А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики
АН АрмССР

Поступило 25 III 1969

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, Изд. "Мир", Москва, 1968.
2. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949.
3. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 185, 647 (1969).
4. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, (в печати).

Ըճգհաճուր և ֆիզիկական բիմիա

Թ. Ա. Ղարիբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Ածխաջրածինների օքսիդացման պրոցեսում պերօքսիդային ռադիկալների առաջացման մասին . . .	285
Մ. Գ. Դեղրդյան, Ն. Մ. Թեյլերյան, Հ. Հ. Զալբիկյան — Անիլինի և կալիումի պերսուլֆատի ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրումը ջրային և ջրա-օպիրատային լուծույթներում . . .	288
Մ. Գ. Գեղորյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, Հ. Հ. Զալբիկյան — կալիումի ռեքսուլֆատ և մեթիլ- և դիմեթիլանիլինների ռեակցիաների կինետիկայի ուսումնասիրությունը ջրա-օրգանական միջավայրում . . .	293

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Մ. Ս. Մովսիսյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Ա. Ա. Խաչատրյան — $K_2CO_3-Ca(OH)_2-KOH-H_2O$ բառակոմպոնենտ փոխադարձ սխառնմի ուսումնասիրումը I. Նախնականում $KOH-Ca(OH)_2-H_2O$ սխառնմի լուծելիությունը . . .	300
Հ. Ն. Ղարիբյան, Ա. Ս. Բուռնազյան, Ի. Մ. Սիմանյան, Հ. Գ. Բաբայան — $Ca(OH)_2-H_2BO_3-H_2O$ սխառնմի լուծելիությունը իզոթերմը 30° -ում . . .	304
Վ. Մ. Թառայան, Ջ. Ա. Միրանյան — Ոսկու(III) էկստրակցիոն-ֆոտոմեմբրիկ որոշումը մի քանի հիմնային ներկերով . . .	308

Օրգանական բիմիա

Ա. Լ. Մեջոյան, Մ. Գ. Յիկեր, Ն. Ե. Հակոբյան — Հետազոտություններ ամինների և նրանց ածանցյալների ընդհանրացումի $XVIII$. Մի քանի 1-ալկիլամինամեթիլ-1-(պ-ալկոքսիֆենիլ)ցիկլոպենտաններ . . .	314
Մ. Տ. Դանդոյան, Ս. Վ. Առաքելյան, Ժ. Գ. Բոյաջյան — α -Ալկիլ- γ -ամինա- γ -վալերալակտոնների ստացում . . .	322
Ա. Լ. Մեջոյան, Է. Ա. Մարգարյան, Ա. Վ. Ղազարյան — Ֆենիլիզոպրոպիլամինի մի քանի ածանցյալներ . . .	325
Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Ուսոյան — Մտերուի ածանցյալներ I. Մի քանի արոմատիկ միացությունների դիվինիլային ածանցյալների սինթեզը . . .	330
Գ. Ա. Գալոյան, Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Տ. Նսալյան — Էնոլացվող կարբոնիլ խումբ պարունակող հետերոցիկլիկ միացությունների ռեակցիաները I II. Ֆտալաթթվի հիդրադիդի փոխադրությունը սուլֆոթթթուների քլորանհիդրիդների հետ . . .	334
Ա. Լ. Մեջոյան, Հ. Լ. Պապայան — Մի քանի ռեակցիաներ 4-(ինդոլիլ-3)թուտանոնի հետ . . .	337
Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Հ. Կալդրիկյան, Լ. Ա. Գրիգորյան — Պերիդինի ածանցյալներ I VI. 2-Մեթիլմերկապտո-5-(պ-ալկոքսիֆենիլ)պերիդինների 4,6-դիօքսի-, դիքլոր- և դիամինաածանցյալներ . . .	341

Գիմիական անալիզիա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Հ. Ի. Միրանյան — Հիմնասինթեզային լուծույթների կառուցմի ֆեկացում VI. կալցիումի մետասինթետի տեսակարար մակերեսի փոփոխումը կախած հիմնասինթեզային լուծույթում կալիումի և նատրիումի օքսիդների հարաբերությունը . . .	346
--	-----

Խ. Հ. Գևորգյան, Գ. Խ. Գևորգյան — Ճինսպակու մուխտացման հետազոտություն	349
Գ. Հ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Լ. Գ. Բաղինովա — Ֆոսֆոդիպսի ինտենսիվ շորացմամբ երկջուր գիպսի սաացման եղանակի մշակում 1. Ֆոսֆոդիպսի դեհիդրատացման և լուծելի անհիդրատի հիդրատացման ուսումնասիրություն	353
Ռ. Ա. Կարապետյան, Ռ. Վ. Բաղդասարյան, Լ. Գ. Մելքոնյան — Պոլիբրոնապրենի մոլեկուլային կշռի կարգավորում առաջնային հեքսիմերկապտիդներով . . .	360
Գ. Մ. Պողոսյան, Գ. Հ. Ժամկոչյան, Ս. Գ. Մացոյան — Ստիրոլի ածանցյալներ Խ. Միքանի ձեռնգրված ստիրոլների պոլիմերների թերմոմեխանիկական հատկությունները	364

Կարճ հաղորդումներ

Վ. Մ. Թառայան, Ջ. Ա. Միրանյան — Ոսկու(III) էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշումը ֆուկսինով	369
--	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Գ. Ա. Սույան, Ի. Կ. Շահնագարյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայում բոցավառման երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև էՊԻ մեթոդով HO_2 ռադիկալների հայտնաբերում	371
---	-----

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

Т. А. Гарибян, А. А. Мантян, А. Б. Налбандян — К образованию перекисных радикалов при фотохимическом окислении углеводов	285
М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян — Кинетика реакции персульфата калия с анилином в водном и водно-этанольном растворах . .	288
М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян — Исследование кинетики реакций персульфата калия с метил- и диметиланилинами в водно-органических средах	293

Неорганическая и аналитическая химия

М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, — Исследование взаимно-четверной системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—Ca(OH)}_2\text{—KOH—H}_2\text{O}$. II. Растворимость тройной системы $\text{KOH—Ca(OH)}_2\text{—H}_2\text{O}$	300
А. Н. Карибян, А. С. Бурназян, И. М. Синанян, Г. Г. Бабаян — Изотерма растворимости системы $\text{Ca(OH)}_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°C	303
В. М. Тараян, Д. А. Микаелян — Экстракционно-фотометрическое определение золота(III) некоторыми основными красителями	308

Органическая химия

А. Л. Мнджоян, М. Г. Цинкер, Н. Е. Акопян — Исследование в области аминов и их производных. XVIII. Некоторые 1-алкиламинометил-1-(п-алкоксифенил)циклопентаны	314
М. Т. Дакгян, С. В. Аракелян, Ж. Г. Бояджян — Получение α-алкил-β-амино-γ-валеролактонов	322
А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян — Некоторые производные фенилизопропиламина	325
Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян — Производные стирола. XI. Синтез некоторых дивинильных производных ароматических соединений	330

Г. А. Галоян, С. Г. Агбалян, Г. Т. Есаян — Реакция гетероциклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. III. Взаимодействие фталевого гидразиды с хлорангидридами сульфокислот . . .	334
А. Л. Миджоян, Г. Л. Папаян — Некоторые реакции с 4-(индолил-3)бутанолем-2 . . .	337
А. А. Ароян, М. А. Калдриян, Л. А. Григорян — Производные пиридина. VI. 4,6-Диокси-, дихлор- и диаминопроизводные 2-метилмеркапто-5-(<i>n</i> -алкоксибензил)пиридинов . . .	341

Химическая технология

Г. О. Григорян, Г. И. Микаелян — Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов. VI. Влияние изменения соотношения K_2O/Na_2O в щелочно-кремнеземистых растворах на величину удельной поверхности метасиликата кальция . . .	346
Х. О. Геворкян, Г. Х. Геворкян — Исследование муллитизации фарфора . . .	349
Г. О. Григорян, С. С. Кариханян, Л. Г. Багинова — Разработка интенсивного способа сушки фосфогипса с получением двухводного гипса. I. Изучение дегидратации фосфогипса и гидратации растворимого ангидрита . . .	355
Р. А. Карапетян, Р. Б. Багдасарян, Л. Г. Мелконян — Регулирование молекулярного веса полихлоропрена <i>n</i> -гексилмеркаптидами . . .	360
Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян — Производные стирола. X. Термомеханические свойства полимеров некоторых 4-замещенных стиролов . . .	364

Краткие сообщения

В. М. Тараян, Д. А. Микаелян, — Экстракционно-фотометрическое определение золота(III) фуксином . . .	369
--	-----

Письма в редакцию

Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян — Обнаружение радикалов HO_2 в медленной реакции окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения методом ЭПР . . .	371
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

T. A. Garibyan, A. A. Mantashyan, A. B. Nalbundyan — Formation of Peroxyde Radicals During Photochemical Oxydation of Hydrocarbons . . .	285
M. G. Gevorkyan, N. M. Belleryan, O. A. Chaltikyan — Kinetics of Potassium Persulphate Reaction with Aniline in Water and Water—Ethanol Mixtures . . .	288
M. G. Gevorkyan, N. M. Belleryan, O. A. Chaltikyan — Kinetics of Potassium Persulphate Reactions with Methyl- and Dimethylaniline in Water—Organic Solvents Mixtures . . .	293

Inorganic and Analytical Chemistry

M. S. Mousesyanyan, G. O. Grigoryan, A. A. Khachatryan — Studies on K_2CO_3 — $Ca(OH)_2$ — KOH — H_2O Quaternary System. II. Solubility of KOH — $Ca(OH)_2$ — H_2O Tertiary System . . .	300
A. N. Karibyan, A. G. Burnazyanyan, I. M. Sinanyan, G. G. Babayan — Solubility Isotherm of $Ca(OH)_2$ — H_2BO_3 — H_2O System at 30°C . . .	303
V. M. Tarayan, D. A. Mikaelyan — Extraction—Photometric Determination of Gold(III) by Means of Some Basic Dyestuffs . . .	308

Organic Chemistry

<i>A. L. Mndzhoyan, M. G. Tsinker, N. E. Akopyan</i> — Studies on Amines and their Derivatives. XVIII. Some 1-Alkylaminomethyl-1-(<i>p</i> -alkoxyphenyl)-cyclopentanes	314
<i>M. T. Dangyan, S. V. Arakelyan, Zh. G. Boyudzhyan</i> — Preparation of α -Alkyl- β -amino- γ -valerolactones	322
<i>A. L. Mndzhoyan, E. A. Markuryan, A. V. Kazaryan</i> — Some Derivatives of Phenylpropylamine	325
<i>G. M. Pogosyan, G. A. Zhamkochyan, S. G. Matsoyan</i> — Styrene Derivatives. XI. Synthesis of Some Divinyl Derivatives of Aromatic Compounds . . .	330
<i>G. A. Galoyan, S. G. Aghalyan, G. T. Esayan</i> — Reactions of Heterocyclic Compounds Containing an Enolising Carbonyl Group. III. Interaction of Phthalic Hydrazide with Sulphochlorides	334
<i>A. L. Mndzhoyan, G. L. Papayan</i> — Some Reactions of 4-(Indolyl-3)butanone . .	337
<i>A. A. Aroyan, M. A. Kaldrikyan, L. A. Grigoryan</i> — Pyrimidine Derivatives. VI. 4,6-Dioxy-Dichloro-, and Diamino Derivatives of 2-Methylmercapto-5-(<i>p</i> -alkoxybenzyl)pyrimidines	341

Chemical Technology

<i>G. O. Grigoryan, G. I. Mikaelyan</i> — Caustification of Alkali-Silicate Solutions. VI. Effect of K_2O/Na_2O Ratio Changes of Alkali-Silicate Solutions on the Value of Calcium Metasilicate Specific Surface	346
<i>Kh. O. Gevorkyan, G. Kh. Gevorkyan</i> — Studies on Porcelain Mullification	349
<i>G. O. Grigoryan, S. S. Karakhanyan, L. G. Baginova</i> — Elaboration of an Intensive Method of Phosphogips Drying with Production of Gips Dihydrate. I. Study on Phosphogips Dehydration and Soluble Anhydrite Hydration	355
<i>R. A. Karapetyan, R. V. Bagdasaryan, L. G. Melkonyan</i> — Molecular Weight Regulation of Polychloroprene by Means of <i>n</i> -Hexylmercaptides	360
<i>G. M. Pogosyan, G. A. Zhamkochyan, S. G. Matsoyan</i> — Styrene Derivatives. X. Thermomechanical Properties of Some 4-Substituted Styrene Polymers	364

Short Communications

<i>V. M. Tarayan, D. A. Mikaelyan</i> — Extraction-Photometric Determination of Gold(III) by Means of Fuxine	369
--	-----

Letters to the Editor

<i>G. A. Sachyan, I. K. Shakhnazaryan, A. L. Nalbandyan</i> — HO_2 Radicals Observation by EPR Method in Hydrogen Oxidation Slow Reaction Between Second and Third Ignition Limits	371
--	-----