

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌԻ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՎԱԴԵՄԻԱՅԻ
ՏԵԴԵԿԱԳԻՐ ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԵՐԻԱ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ԵՄՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԻՅԻԱ

Վ. Գ. Ազատյան (գլխ. քարտուղար), Ա. Հ. Ալլուջյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Ց. Քաղևոսյան (խմբագրի տեղակալ), Վ. Մ. Քառայան, Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Ա. Լ. ՄՇԶոյան (պատ. խմբագիր), Հ. Հ. Զալրիկյան, Ա. Հ. Վարդանյան, Ց. Վ. Քրմոյան:

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (ученый секретарь), А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, В. Г. Африкян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. Л. Минджоян (ответ. редактор), В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (зам. редактора), О. А. Чалтыкян.

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24:

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24.

ВФ 07207

Заказ 464

Изд. 1771

Тираж 600

Сдано в набор 26/X 1959 г. Подписано к печати 12/III 1960 г.

Объем 5,62 печ. л.

А. А. Алчуджан

Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования

Сообщение I. Изучение особенностей обратимого изменения активности металлического никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола

Нами проведена серия работ по изучению металлического никелевого катализатора различного происхождения и никеля на окиси алюминия на примере гидрирования бензола, что представляет дополнительный интерес ввиду особенностей этой реакции.

В настоящем сообщении изложены дополнительные [1—3] материалы, относящиеся к изучению особенностей и причин обратимого изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола, необходимые для понимания полученных нами остальных данных, которые будут изложены в последующих статьях.

Аппаратура, метод изучения гидрирования и катализатор

Применявшаяся для изучения катализаторов аппаратура аналогична описанной в работах Жарковой и Фроста [4] и Алчуджана и Фроста [5], а также в работе [6].

Активность катализаторов изучалась в газопаровой струе водорода и бензола при соотношении $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$ и при общем давлении, равном атмосферному. Об активности катализатора и его изменениях обычно судили по проценту гидрирования бензола при определенных условиях, которые указываются в каждом случае.

Проценты гидрирования бензола определялись по измерениям коэффициентов преломления бензолно-циклогексанового конденсата, получающегося при гидрировании бензола по ранее описанному методу [12, 13], и специальной таблице, составленной по данным Введенского [7].

Исходные вещества. Водород получался электролитически, тщательно очищался и высушивался. Бензол, свободный от тиофена, вымораживался, высушивался и отгонялся над металлическим натрием. Физические константы его: $n_D^{20} = 1,5011$; т. кип. $80,1-80,2^\circ C$.

Приготовление катализатора. Ацетат никеля приготовлен из азотнокислого никеля (Кальбаум), не содержащего кобальта (проверено как по реакции с α -нитрозо- β -нафтолом, так и нитритом натрия) [8, 9], растворением 100 г шестиводной соли в 200 мл дистиллирован-

ной воды и обработкой раствора при комнатной температуре насыщенным раствором химически чистой соды до появления щелочной реакции. Образовавшийся осадок попеременно промывался декампанцией на фильтре до исчезновения реакции бруцина на ион NO_3^- . После исчезновения реакции на ион NO_3^- осадок дополнительно промывался еще несколько раз. Полученный „карбонат никеля“ растворен в дважды отогнанной через дефлегматор разбавленной уксусной кислоте. Образовавшийся прозрачный раствор ацетата никеля был частично выпарен, и из раствора выкристаллизован ацетат никеля, который после отделения от маточного раствора был высушен при $70-80^\circ$ и превращен в порошок; из него изготовлена паста, которая была скатана в цилиндрики. Последние высушены при $70-80^\circ$ и разрезаны на зерна размером $2-3 \text{ мм}$ и дополнительно высушены при $170-175^\circ$ в течение 3 часов. Согласно анализу по Чугаеву, соль содержала $33,42\%$ никеля вместо $33,22\%$ из расчета по формуле ацетата никеля. Таким образом, наш препарат представлял чистый уксуснокислый никель.

Предварительно было установлено, что восстановление ацетата никеля в струе водорода заканчивается приблизительно в течение трех часов. После этого в реактор, в котором обычно производилось изучение катализатора, были заложены в одном случае $4,5 \text{ г}$, в другом $2,7 \text{ г}$ ацетата никеля, и соответственно при 240 и 282° было проведено восстановление* их при скорости струи водорода $V_{\text{H}_2} = 1,5 \text{ л/сек}$. После восстановления в течение $3,5$ часов, не прекращая струи водорода, реактор с двух сторон запаивали, и таким образом катализатор оказывался запаянным в реакторе в атмосфере водорода. На аналитических весах был определен вес реактора с содержимым, после чего реактор осторожно срезался, все содержимое целиком выпало в соляную кислоту и растворялось. Взвесив реактор и введя поправку на взвешивание при содержании в нем в одном случае водорода, в другом воздуха, легко было установить вес содержимого в запаянном реакторе. Путем определения количества никеля (по Чугаеву) в полученном растворе было установлено, что в первом случае катализатор содержал $99,93\%$ никеля, во втором случае 100% . Таким образом, установлено, что ацетат никеля полностью восстанавливается в указанных условиях.

Формиат никеля был приготовлен из образца карбоната никеля, применявшегося нами для приготовления ацетата. Карбонат никеля был растворен в дважды тщательно отогнанной муравьиной кислоте, раствор выпарен на водяной бане в присутствии небольшого избытка муравьиной кислоты до образования относительно сухой соли. Полученная соль была превращена в пасту, из которой скатаны цилиндрики.

* В этих и во всех остальных случаях при получении никеля из его солей органических кислот последние перед восстановлением высушивались в течение двух часов в струе воздуха при $120-130^\circ$.

Последние были высушены при 70—80° и превращены в зерна размерами в 2—3 мм. Наконец препарат был высушен при 130—140° до постоянного веса. Согласно анализу по Чугаеву, эта соль содержала 38,4% никеля вместо 39,4% по формуле.

Согласно данным Добычина, Рогинского и Целлинской [11], для разложения формиата никеля при 240° достаточно 40—45-минутного нагревания. Нами тем же методом, который был применен в случае ацетата никеля; было определено время, необходимое для полного восстановления формиата никеля в струе водорода. Оказалось, что для полного восстановления формиата при 240° достаточно 75 минут. В результате контрольного восстановления 2,3 г формиата в течение 75 минут путем взвешивания катализатора с реактором было найдено 0,889 г катализатора, а согласно анализу по Чугаеву, после растворения катализатора в кислоте—0,886 г никеля. Это означает, что восстановление произошло полностью.

Результаты изучения особенностей и причин обратимого изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола

Для более правильной оценки активности катализатора необходимо знать особенности протекания данной реакции на данном катализаторе. Некоторые особенности реакции гидрирования бензола на никеле установлены нами ранее [2, 3], однако причины этих особенностей были выяснены не полностью. Более полное знание особенностей протекания этой реакции на никеле, а также причин, обуславливающих эти особенности, является важным для правильного понимания связи между генезисом и активностью никелевых катализаторов. Поэтому прежде чем приступить к изучению генезиса и активности никелевых катализаторов, оцениваемых по скорости гидрирования бензола, было предпринято дополнительное изучение этих особенностей.

Рассмотрим основные результаты, полученные ранее [2, 3], и данные, полученные в настоящей работе.

Как было установлено, при гидрировании бензола на никелевом катализаторе (длительное время—несколько часов—находившемся в атмосфере водорода при температуре гидрирования) активность катализатора при постоянном режиме гидрирования постепенно снижается и лишь после продолжительного времени устанавливается на постоянном уровне, как это видно из кривой „а“ рисунка 1. Такое изменение активности катализатора не является результатом необратимой дезактивации его, так как при последующей 18-часовой обработке катализатора в струе водорода при температуре опыта кривая „а“ целиком воспроизводится, как видно из кривой „b“ рисунка 1. Чем меньше длительность обработки никеля водородом после гидрирования бензола на нем, тем меньшая часть изотермы „а“ может быть воспроизведена, как видно из кривых „с“, „d“ и „е“ рисунка 1. После по-

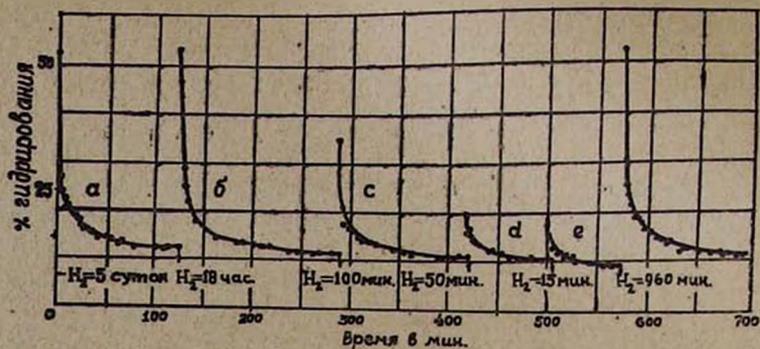


Рис. 1.

лучения кривой „b“ катализатор был обработан струей водорода в течение 100 минут, и затем получена кривая „с“. Из кривой видно, что при этом изотерма „а“ или „b“ была воспроизведена неполностью и что для полного воспроизведения всей изотермы необходима обработка катализатора водородом в течение приблизительно трех часов. При проведении этих опытов гидрирование и обработка катализатора струей водорода производились при 230°. Аналогичная картина наблюдается и при других температурах.

Было также установлено, что, если в процессе гидрирования бензола совершается переход от одной температуры к другой, активность катализатора, соответствующая новой температуре, устанавливается не сразу, а после некоторого времени, продолжительность которого зависит от интервала и области изменения температур, а также активности катализатора. Один из подобных примеров, полученных в данной работе, приведен на рисунке 2.

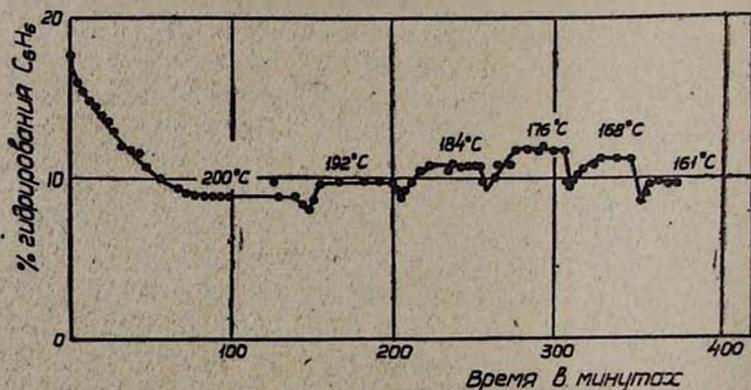


Рис. 2. Кривые изменения активности (% гидрирования) при переходе от одних температур к другим в процессе гидрирования бензола на металлическом никелевом катализаторе (без дсбавок и носителя), полученном восстановлением ацетата никеля при 262°C. Условия гидрирования: $V_{H_2} = 1,0$ л/ч; $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$; температуры при гидрировании приведены на рисунке.

Время, необходимое для установления постоянной активности, в наблюдавшихся нами случаях колеблется от 15—20 до 100 минут.

Для объяснения наблюдаемого характера изменения активности никеля при гидрировании бензола были сделаны два предположения:

1. Гидрирование бензола происходит за счет заранее растворенного в никеле водорода. В процессе гидрирования этот водород расходуется, т. к. скорость растворения водорода в никеле меньше скорости гидрирования. Поэтому скорость гидрирования с течением времени при постоянном режиме (t° ; V_{H_2} , H_2 : C_6H_6) должна снижаться до установления кинетического равновесия между всеми процессами, проходящими в реакционной системе (скоростью растворения водорода, адсорбцией и десорбцией участников реакции, скоростью гидрирования бензола). Если после гидрирования бензола над дезактивированным катализатором пропустить водород, последний растворится в катализаторе, вследствие чего скорость гидрирования вновь возрастет и вновь повторится прежняя картина изменения активности катализатора (скорости гидрирования) во времени.

2. Понижение скорости гидрирования бензола на никеле происходит вследствие постепенной блокировки поверхности катализатора бензолом и образующимся при гидрировании циклогексаном или одним из них. Указанное понижение происходит до тех пор, пока установится кинетическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции участников реакции и скоростью гидрирования. При продувке катализатора водородом после достижения постоянной скорости гидрирования адсорбированные циклогексан и бензол десорбируются, поэтому при повторном гидрировании снова наблюдается постепенное снижение скорости гидрирования до достижения ее постоянства.

Специальное изучение причин, вызывающих обратимое снижение скорости гидрирования (активности катализатора) бензола на никеле, навело на мысль, что вероятнее всего причиной указанного явления является блокировка поверхности циклогексаном, но в целом вопрос остался не вполне решенным.

В настоящей работе данный вопрос подвергнут дополнительному изучению, результаты которого отражены на рисунках 3 и 4 и излагаются ниже.

Прежде всего были поставлены опыты для выяснения того—обусловлена ли начальная повышенная активность никелевого катализатора растворенным в нем водородом.

Все нижеописанные опыты производились на никелевых катализаторах, полученных из формиата никеля. 1) Если характер изменения активности катализатора в процессе гидрирования бензола обуславливается растворенным в нем водородом, то можно было надеяться, что продуванием через реактор инертного газа можно удалить этот водород и таким образом повлиять на характер изменения активности катализатора. Соответствующий опыт был проведен следующим образом. После гидрирования бензола на катализаторе при

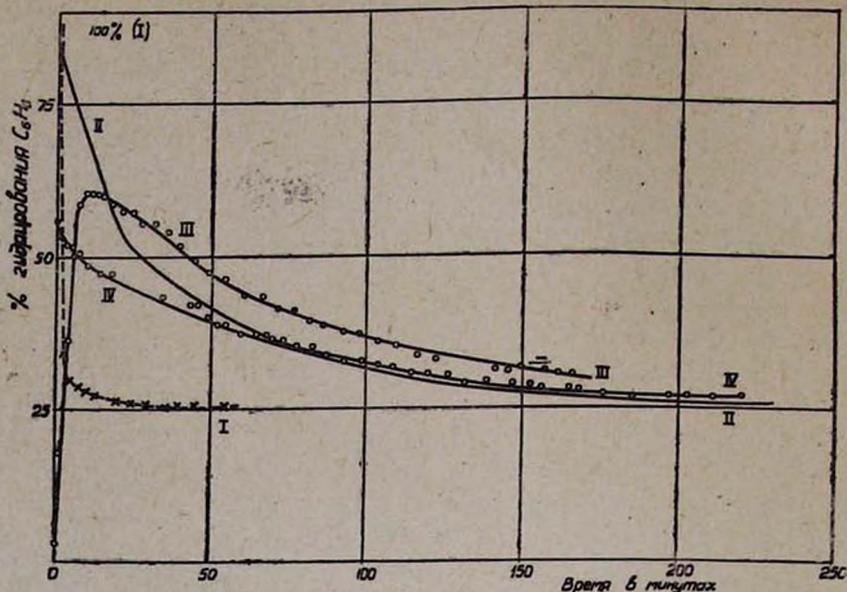


Рис. 3. Характер изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола в зависимости от условий предварительной обработки катализатора. Условия гидрирования: $t^\circ = 184^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2} = 1,0$ л/ч; $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$.

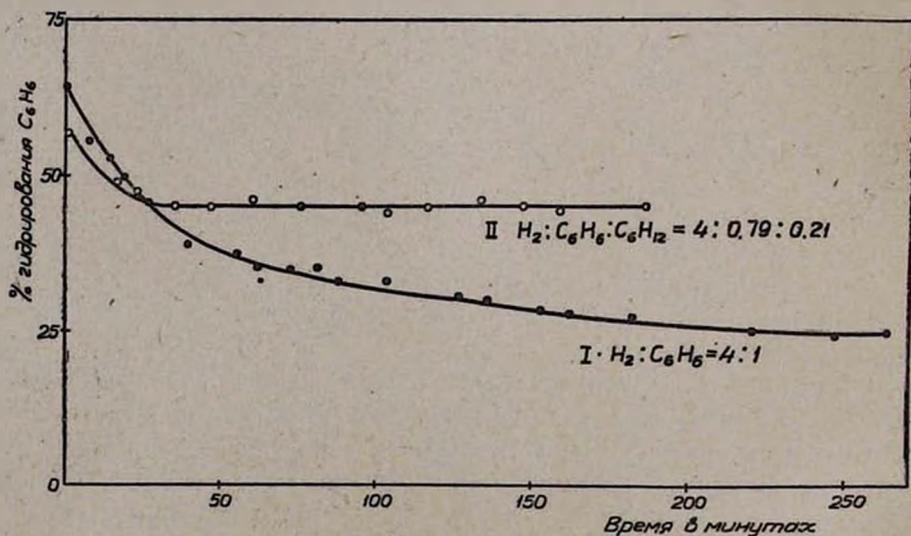


Рис. 4. Кривые изменения активности никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования. I. Исходная реакционная смесь не содержит циклогексана ($\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 = 4 : 1$). II. Исходная реакционная смесь содержит циклогексан ($\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$). Условия гидрирования: $t^\circ = 200^\circ\text{C}$; $V_{\text{H}_2} = 1,50$ л/ч.

184° через реактор в течение трех часов при температуре гидрирования была пропущена струя водорода для того, чтобы привести катализатор в состояние повышенной активности*. После этого при той же температуре через реактор в течение 6 часов пропусклась струя аргона** (всего пропущено 2700 мл аргона), и затем было начато гидрирование бензола. В результате этого получена обычного типа кривая активности с нисходящей ветвью (кривая II, рис. 3). Трудно допустить, чтобы в результате 6-часового пропускания аргона при 184° заметная часть водорода, растворенного при этой же температуре в катализаторе, не удалась из последнего. 2) Аналогичный опыт был проделан с азотом. Продувка катализатора азотом происходила в течение 9,5 часов. И в этом случае полученная кривая активности обладала нисходящей ветвью (кривая III, рис. 3). Восходящая ветвь этой кривой объясняется выдуванием азота из реактора. 3) После получения кривой III через реактор при температуре гидрирования бензола (184°) в течение 5—6 минут была пропущена струя азота (300 мл) для удаления водорода, бензола и циклогексана из объема реактора. Затем катализатор был оставлен при комнатной температуре в течение 10,5 часов в атмосфере азота. После этого в результате гидрирования бензола получена кривая IV с нисходящей ветвью. Таким образом, если катализатор после гидрирования на нем бензола даже просто хранить в атмосфере азота при комнатной температуре, активность его оказывается возросшей, а в процессе гидрирования вновь снижается. Все это, конечно, указывает на то, что наблюдаемая при гидрировании бензола дезактивация катализатора, являющаяся обратимой, вызывается не тем, что гидрирование происходит заранее растворенным в катализаторе водородом. 4) Был проделан еще один опыт, исходя из следующих соображений. Если большая скорость гидрирования (и следовательно активность катализатора) в начальной стадии испытания катализатора, до установления постоянной скорости гидрирования (постоянной активности), происходит за счет растворенного водорода, то необходимо, чтобы растворимость водорода в никеле достигала 50—100 мл на г при 180—200°. Из литературных данных известно, что различные образцы никеля и никелевых катализаторов (за исключением скелетных) поглощают не более 2 мл водорода на 1 г. Если в наших условиях происходит очень большое растворение водорода в никеле, около 50—100 мл на г, то последнее можно было бы определить растворением оводороженного никелевого катализатора в кислоте и определением количества выделяющегося при этом водорода (V_B). Определив количество растворенного никеля и выделившегося за счет его растворения в кислоте водорода (V_X), можно было бы по разности $V_B - V_X = V_{\text{раств}}$ найти количество растворенного в никеле водорода.

* Это необходимо было сделать еще и для того, чтобы удалить с поверхности катализатора циклогексан и бензол, если падение активности обуславливается ими.

** Инертные газы очищались отстаиванием над раствором пиригаллола.

Опыт был поставлен следующим образом. Специальная порция формиата никеля была обычным способом восстановлена при $\sim 250^\circ$ в течение 2 часов и затем выдержана в струе водорода при 200° в течение 5 часов. После этого реактор был удален из печи и с помощью каучуковой трубки присоединен к специальному приборчику, наполненному разбавленной серной кислотой. Струя водорода через реактор пропусклась в приборчик с серной кислотой, служившей для растворения никеля. Таким образом из приборчика был вытеснен воздух, а затем, не прекращая струи водорода, к нему присоединили газовую бюретку. После этого реактор, содержащий там никель пересыпан в серную кислоту. В таких условиях окисление никеля или сгорание водорода, находящегося в никеле, было исключено. После растворения всего никеля был измерен общий объем собранного водорода, затем путем определения по Чугаеву установлено количество растворенного никеля. После введения всех необходимых поправок и приведения объема собранного водорода к нормальным условиям оказалось, что объем собранного водорода равен 312,0 мл вместо требуемых по расчету 316,4 мл в расчете на водород, который должен был выделиться за счет растворения никеля в кислоте. Учитывая точность наших измерений и анализа, следовало, что наш образец оводороженного никелевого катализатора не содержал каких-либо заметно больших количеств растворенного водорода. Таким образом, мы пришли к окончательному убеждению, что высокие начальные скорости гидрирования бензола на никеле не могут быть объяснены тем, что гидрирование происходит за счет растворенного водорода.

Оставалось второе допущение, а именно: понижение активности никеля в процессе гидрирования бензола вызывается медленной адсорбцией бензола и циклогексана, образующегося при гидрировании бензола. При пропускании через реактор струи водорода или инертных газов или хранении катализатора в их атмосфере вследствие понижения в системе давления паров циклогексана и бензола последние десорбируются с поверхности катализатора, в результате чего активность катализатора вновь восстанавливается.

Был проведен еще ряд опытов, чтобы окончательно убедиться в сказанном. Эти опыты или их результаты описываются ниже.

1. После того, как в процессе гидрирования была достигнута постоянная активность катализатора (постоянный % гидрирования, равный 26), при непрерывном пропускании смеси водорода и паров бензола через реактор последний был удален из печи. Затем пропускание смеси водорода и паров бензола через реактор продолжалось в течение 25 минут уже при комнатной температуре, после чего выходное отверстие реактора было закрыто, а катализатор оставлен в атмосфере смеси водорода и паров бензола. При этом реактор был подключен к источнику водорода так, что туда мог натекать водород. Через 10 часов реактор был опущен в нагретую до 184°

печь, и начато гидрирование бензола при пропускании обычной смеси $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. Полученный результат выражен кривой I рисунка 3.

Первые капли конденсата, собранные в этом опыте, представляют чистый циклогексан, образовавшийся при длительном хранении паров бензола и водорода над катализатором при комнатной температуре. Таким образом, начальная высокая активность катализатора является кажущейся. Как только этот циклогексан был удален из реактора, проценты гидрирования резко снизились и достаточно быстро установились на постоянном уровне. Таким образом, в этом случае активность катализатора быстро стабилизировалась. Следовательно в результате хранения катализатора в атмосфере бензола, циклогексана и водорода повышение активности катализатора не происходит, в то время как в тех же условиях в атмосфере только водорода (или инертного газа) повышение активности катализатора имеет место. Это означает, что когда катализатор сохраняется в атмосфере паров бензола и циклогексана, то вследствие большого давления их паров адсорбированные на поверхности катализатора бензол и циклогексан не могут десорбироваться, а поэтому активность катализатора не повышается.

2. После изложенного была сделана попытка выяснить вопрос, — какое из двух веществ — циклогексан или бензол — играет основную роль в постепенном, но обратимом понижении активности никелевого катализатора во время гидрирования бензола. С этой целью были проведены два опыта: один с обычной смесью $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$, другой со смесью водорода, бензола и циклогексана, причем отношение $H_2 : (C_6H_6 + C_6H_{12}) = 4 : 1$, а $H_2 : C_6H_6 : C_6H_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$. Ниже приводится описание этих опытов.

На одном образце формиатного никелевого катализатора после хранения его в атмосфере водорода при комнатной температуре в течение ночи было произведено гидрирование бензола при 200° , $V_{H_2} = 1,50$ л/ч и при смеси обычного состава $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$. При этом получена обычная для таких случаев нисходящая кривая активности катализатора. Постоянные проценты гидрирования, соответствующие горизонтальной ветви кривой, оказались равными 24,9 (кривая I, рис. 4). После этого катализатор был оставлен при комнатной температуре в атмосфере водорода, затем при 200° был обработан в струе водорода, и при этой же температуре начато гидрирование при пропускании через реактор смеси водорода, бензола и циклогексана в отношении $H_2 : C_6H_6 : C_6H_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$. Полученные при этом данные, представленные в виде кривой II рисунка 4, очень любопытны. Из этой кривой видно, что при введении в реакционную смесь циклогексана скорость гидрирования (активность катализатора) значительно быстрее стабилизируется, чем при исходной смеси, не содержащей циклогексана. Это является прямым указанием на то, что основную роль в обратимом понижении активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола играет циклогексан. Кривая II рисунка 4 не

выражает истинных процентов гидрирования, т. к. эти „проценты гидрирования“ включают в себя также циклогексан, составляющий 21% в исходной смеси $C_6H_6 + C_6H_{12}$. Как видно из кривых I и II рисунка 4, проценты гидрирования бензола при гидрировании его в отсутствие циклогексана в исходной смеси были равны 24,9 (кривая I, рис. 4). В том же случае, когда исходная смесь содержала циклогексан (21% смеси углеводородов $C_6H_6 + C_6H_{12}$), конечные проценты гидрирования составляли 45%. Следовательно увеличение количества циклогексана в углеводородах, выходящих из реактора, составляет 24%. Это указывает на то, что в обоих случаях—и в отсутствие циклогексана и в его присутствии—в единицу времени гидрируется практически одинаковое количество бензола.

По-видимому, в известной области давления паров циклогексана доля поверхности никеля, занятая циклогексаном, не меняется и выходит из поля действия, а так как предварительная обработка никелевого катализатора водородом при температурах гидрирования, по нашим данным, не влияет на скорость гидрирования, то следует допустить, что вторая часть поверхности насыщена бензолом и на этой-то поверхности и происходит гидрирование. С этой точки зрения при данной температуре в определенной области давлений бензола (следовательно и циклогексана) скорость гидрирования бензола на формиатном никелевом катализаторе должна подчиняться нулевому порядку. Хотя при рассмотрении некоторых вопросов кинетики гидрирования бензола на никеле мы еще вернемся к этому, однако заметим, что скорость гидрирования бензола на ацетатном никеле не подчиняется нулевому порядку, а, судя по изменению времени контактирования участников реакции, на формиатном никеле она очень близка к нулевому порядку.

В ы в о д ы

1. Повышение активности никелевого катализатора после постепенного уменьшения ее при постоянном режиме гидрирования бензола может быть достигнуто не только пропуском над катализатором струи водорода в течение трех и более часов при температурах гидрирования, лежащих в пределах 120—230° (см. [1, 2] и рис. 2), но также: а) при хранении катализатора в атмосфере водорода в условиях комнатной температуры в течение 3—4 и более часов, б) при длительном пропуске над катализатором струи аргона или азота при 184° (повышенных температурах вообще) и в) в результате хранения катализатора в атмосфере азота или какого-либо инертного газа при комнатной температуре.

2. Специальным опытом по растворению никелевого катализатора, длительно обработанного водородом при температуре гидрирования бензола, показано, что он не содержит сколько-нибудь заметных количеств водорода по сравнению с приведенными в литературе

(за исключением скелетных), чем можно было бы объяснить повышенную активность его в начальный период гидрирования.

3. Восстановление активности никелевого катализатора, дезактивированного при постоянном режиме гидрирования бензола, не происходит, если катализатор сохранять в атмосфере смеси водорода и паров бензола и циклогексана при комнатной температуре.

4. Показано, что при введении в исходную реакционную смесь циклогексана ($H_2 : C_6H_6 : C_6H_{12} = 4 : 0,79 : 0,21$) нисходящая часть кривой активности практически исчезает, что указывает на резкое влияние циклогексана на характер изменения активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола.

5. Постепенное обратимое снижение активности никелевого катализатора в процессе гидрирования бензола при постоянном режиме связано в основном с медленным поглощением образующегося при этом циклогексана. Последний блокирует часть поверхности катализатора и выводит ее из сферы действия.

При резком снижении давления паров углеводородов над катализатором (продуванием через реактор водорода, аргона, азота или хранением катализатора в атмосфере этих газов и т. д.) циклогексан медленно десорбируется с поверхности никелевого катализатора, в результате чего активность катализатора снова восстанавливается.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

Кафедра общей и аналитической химии

Поступило 4 VI 1959

Ս. Հ. ԱՆՍԻՄՅԱՆ

ԲԵՆԶՈՒԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՆԻԿԵԼԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում I

Ա մ փ ո փ ու մ

Հեղինակի նախկին աշխատանքներում պարզված էր, որ մետաղական նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը հաստատուն պայմաններում ($H_2 : C_6H_6, H_2 + C_6H_6$ արագությունը) բենզոլի հիդրման ժամանակ աստիճանաբար նվազում է և հասնում կայուն մեծության: Այս պայմաններում դեզակտիվացած նիկելի նախկին ակտիվությունը լրիվ վերականգնվում է նիկելը ջրածնի հոսքով երկարատև մշակելիս: Նիկելի կատալիզատորի ակտիվության նշված դարձելի փոփոխությունը պատճառները լրիվ պարզված չէին և այժմ ենթարկվել են մանրամասն ուսումնասիրության: Ենթադրվել է, որ նկարագրված երևույթը կարող է ունենալ երկու պատճառ. 1) նիկելի կատալիզատորը պարունակում է ջրածին, որն արագացնում է բենզոլի հիդրումը. հիդրման պրոցեսում կատալիզատորում պարունակվող ջրածինը ծախսվում է և կատալիզատորի ակտիվությունն, աստիճանաբար նվազելով, հասնում է կայուն մեծու-

թյան: Եթե կատալիզատորը մշակվի ջրածնով, նա կլիանի ջրածին և նրա ակտիվությունը կվերականգնվի: Նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունն անկումը մինչև որոշ մեծություն կարելի է բացատրել նկարագրված ձևով, եթե նիկելը պարունակեր մոտ 100 մլ ջրածին: Փորձով ցույց է տրված, որ մեր ուսումնասիրած նիկելը պարունակում է ջրածին համեմատաբար չնչին քանակով: Այսպիսով այս առաջին ենթադրությունն ինքն իրեն վերանում է: 2) Նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը նվազում է բենզոլի հիդրման ժամանակ, որովհետև բենզոլը և հատկապես ռեակցիայի ժամանակ գոյացող ցիկլոհեքսանը հետզհետե ադսորբվում են, ծածկում են կատալիզատորի մակերեսի որոշ մասը և այդպիսով կատալիզատորի ակտիվությունն աստիճանաբար նվազում է ու հասնում ինչ-որ կայուն մեծության: Դեզակտիվացված կատալիզատորի ակտիվությունը կարելի է վերականգնել, եթե նրա մակերեսից հեռացվեն ադսորբված բենզոլը և ցիկլոհեքսանը՝ կատալիզատորը մշակելով ջրածնի, արգոնի, ազոտի (կամ այլ իներտ գազի) հոսանքով կամ կատալիզատորը նշված գազերի միջավայրում պահելով: Փորձով ցույց է տրված, որ դեզակտիվացված կատալիզատորի ակտիվությունը նշված պայմաններում իրոք վերականգնվում է (քանի որ այդ պայմաններում բենզոլի և ցիկլոհեքսանի գոլորշիների ճնշումը նվազում է և նրանք ենթարկվում են ադսորբցիայի): Փորձով ցույց է տրված, որ դեզակտիվացված նիկելը ջրածնի, բենզոլի և ցիկլոհեքսանի միջավայրում պահելիս չի ակտիվանում: Ցույց է տրված նաև, որ ակտիվ նիկելի կատալիզատորի վրա հիդրման համար ջրածնի և բենզոլի հետ նաև ցիկլոհեքսանի գոլորշիներ թողնելիս կատալիզատորի ակտիվությունը կարճ ժամանակում հասնում է կայուն վիճակի: Ուրեմն նիկելի կատալիզատորի ակտիվությունը բենզոլի հիդրման ժամանակ նվազում է հիմնականում շնորհիվ ցիկլոհեքսանի ադսորբցիայի և դեզակտիվացված նիկելի ակտիվությունը վերականգնվում է վերը նշված պայմաններում՝ շնորհիվ ցիկլոհեքսանի գեոսորբցիայի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, Кандидатская диссертация. ГИВД, Ленинград, 1935, 167.
2. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 261 (1948).
3. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ 18, 268 (1948).
4. В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, ЖОХ 2, 534 (1932).
5. А. А. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ 28, 1008 (1952).
6. R. N. Pease, R. B. Purdum, J. Am. Chem. Soc. 55, 3109 (1933).
7. А. А. Введенский, Бюллетень ГИВД 4, 1937.
8. М. Ильинский, Вег. 17, 2581 (1894); В. И. Алексеев, Курс качественного химического полумикрoанализа. Госхимиздат, Москва, 1952, 276.
9. См., например, А. М. Дымов, Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, Москва, 1949, 409.
10. Fischer, Pogg. Ann. 71, 545 (1847); Яворский, С. 144, 1 (1898); Л. Кертман, Курс качественного анализа. ОНТИ, Москва, 1937, 478.
11. Д. П. Добычин, С. З. Рогинский, Т. Ф. Целлинская, ЖФХ 13, 1367 (1939).
12. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 416 (1946).
13. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, ЖОХ 18, 420 (1946).

М. В. Дарбинян

Карбидотермическое восстановление магния

Сообщение II. О термическом восстановлении доломита карбидом кальция

Ранее карбид кальция нами был применен в качестве восстановителя для термического получения магния из силикатных и карбонатных пород магния [1,2]. Нами были опубликованы некоторые теоретические соображения по карбидотермическому восстановлению магния [3].

Целью настоящей статьи является изложение проведенных нами работ по карбидотермическому восстановлению доломита.

Известно, что окислы металлов при нагревании подвергаются термической диссоциации. Чем больше упругость диссоциации окисла, тем легче протекает его диссоциация. Получение металла термическим разложением возможно только для окислов с большой константой диссоциации, так как для них уже при сравнительно низких температурах нагревания парциальное давление кислорода достигает 0,21 атмосферы (т. е. парциального давления кислорода в воздухе), и, начиная с этой температуры, окисел разлагается на металл и кислород.

В большинстве случаев упругость диссоциации окисла ничтожно мала, и для достижения парциального давления кислорода воздуха следует окисел нагревать до очень высоких температур.

Для смещения равновесия диссоциации окисла в сторону разложения необходимо из сферы реакции удалить кислород, что в практике осуществляется применением восстановителей, а для некоторых трудно восстанавливаемых окислов (MgO, CaO и др.) нужно применить еще и вакуум.

Для восстановления окиси магния в качестве восстановителей применялись разнообразные восстановители (углерод, кремний, ферросилиций, алюминий, силикоалюминий, карбид кальция и др.).

В нашей работе в качестве восстановителя для доломита мы выбрали карбид кальция.

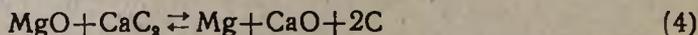
В качестве восстановителя окиси магния карбид кальция впервые практически был изучен Матиньоном [4]. За ним последовали Микулинский и Рубинштейн [5], Матцура [6], Тредвелл [7], Пак Мен Чо и Беляев [8] и др. [9]. По этому вопросу имеются и другие работы и патенты [10]. Во всех них в качестве магниевого сырья в основном взяты чистая окись магния и частично хлористый и сернистый магний. Восстановление проведено при высоких температурах (порядка 1200° и выше) в атмосфере водорода, аргона, а

также в вакууме. В некоторых патентах имеется упоминание о применении катализаторов.

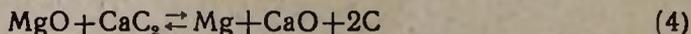
Восстановление естественных магнийсодержащих сырьевых материалов карбидом кальция осталось без внимания и почти не было изучено. В одном из английских патентов [11] для получения магния, наряду с чистой окисью магния, упоминается применение пропитанного раствором хлористого магния кальцинированного доломита; однако не указаны условия восстановления и данные о выходах. В другом патенте [12] в качестве сырья указывается магнийсодержащая руда (какая—не указано), но не указаны условия восстановления. В американском патенте [13] указывается, что обожженный доломит в присутствии фтористого кальция (от 1 до 15%) подвергался восстановлению разными восстановителями, в том числе и карбидом кальция, при 1050—1300°, в вакууме.

В качестве восстановителя доломита мы брали карбид кальция, исходя из следующих соображений: а) реакция получения магния из окиси магния восстановлением карбидом кальция хорошо изучена [4—8 и 10], и процесс осуществлен в производственном масштабе [9] (Англия, Австралия); б) восстановление доломита карбидом кальция является актуальным вопросом, представляющим также большой теоретический интерес; в) производство карбида кальция в АрмССР давно освоено в крупных масштабах; г) на территории АрмССР имеются богатые залежи доломитов.

Механизм восстановления магниевого сырья карбидом кальция мы объясняли [3] „реакциями, протекающими как в твердой фазе вследствие тесного контакта и взаимной диффузии реагирующих компонентов, так и вследствие термической диссоциации окиси магния и карбида кальция и дальнейшего взаимодействия образовавшихся при этом газов и паров“. Реакции при этом, вероятно, протекают по следующей схеме:



Пак Мен Чо и Беляев [8] предложили другую схему:



Они принимают, что с парами кальция реагирует не O_2 (3), а MgO (5). Непосредственное взаимодействие окиси магния с парами кальция вполне возможно.

Реакция взаимодействия доломита с карбидом кальция эндотермичная, и, по нашим расчетам, на *г-ат.* магнезия требуется ≈ 8900 калорий [3].

Экспериментальная часть

Для восстановления взяты доломиты Арзаканского и Иджеванского месторождений АрмССР (табл. 1). Применяемый карбид кальция имел следующий химический состав в %: нерастворимый в HCl остаток (SiO_2 и др.)—1,3; полуторные окислы (R_2O_3)—1,1; окись кальция (CaO)—7,5; окись магнезия (MgO)—0,2; карбид кальция (CaC_2)—88,2; общая сера—0,2 и углерод свободный—2,3.

Таблица 1
Химический состав необожженных и обожженных доломитов (в %)

Доломит (марка)	Х и м и ч е с к и й с о с т а в						
	п. п. п.	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	отношение $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$	Примечание
D_0 —сырой	43,93	5,94	1,57	29,25	18,76	1,56	Арзаканского месторождения
то же, обожжен. при 1100°	0,52	10,79	2,93	51,78	33,73	1,53	
D_4 —сырой	43,58	7,66	0,95	28,53	19,56	1,46	
то же, обожжен. при 1100°	0,63	13,40	1,62	50,21	34,16	1,47	
D_{11} —сырой	46,00	2,00	2,76	29,00	20,44	1,42	
то же, обожжен. при 1100°	0,43	3,75	5,19	53,35	37,63	1,42	
D_{11} —сырой	47,21	0,83	0,87	30,82	20,93	1,47	
то же, обожжен. при 1100°	—	1,55	1,63	57,66	39,01	1,48	
D_7 —технический сырой	45,76	1,24	3,90	30,40	19,40	1,56	Иджеванского месторождения
то же, обожжен. при 1100°	0,41	2,29	7,11	54,70	35,41	1,54	
D_4 —сырой	46,38	1,60	1,20	31,92	19,41	1,64	
то же, обожжен. при 1100°	0,61	2,80	2,29	58,81	35,62	1,65	
D_{235} —сырой	46,82	1,52	2,50	28,60	21,10	1,36	
то же, обожжен. при 1100°	0,32	2,71	4,60	53,52	39,51	1,36	

Опыты проведены на описанной впервые Гунтцом установке с некоторыми изменениями [1, 2]. Доломит предварительно обжигался при 1100° до постоянного веса (полная декарбонизация) и тонко измельчался. Одновременно измельчался карбид кальция так быстро, как это было возможно. Некоторое количество карбида при измельчении и при следующих операциях (шихтовка и брикетирование) все же разлагается, вследствие чего первоначальный литраж карбида немного снижается (в производственных условиях, при механизированном размоле в герметических закрытых мельницах, потери карбида значительно сокращаются).

Доломит и карбид хорошо смешивались и брикетировались (диаметр брикетов 21 мм, высота 5—7 мм) под давлением 100—150 кг/см² (без применения связующего вещества брикеты получаются достаточно прочными).

Стальная лодочка с навеской брикетов вводится в середину реакционной трубки (реактор), трубка плотно закрывается, и включаются нагрев и вакуум.

В начале опыта, когда печь только разогревается, вакуум в трубке не глубокий—из-за разогревания трубки и выделения ацетилена (вследствие разложения части карбида под действием имеющейся в трубке влаги). После поднятия температуры в реакционной трубке до 900—1000° вакуум уже держится лучше. Печь разогревается до нужной температуры в течение 40—60 минут. Температура и давление в реакторе регулируются, а время начала опыта фиксируется с момента достижения необходимой температуры. После опыта реактор оставляется для охлаждения в вакууме (2—3 часа). Лодочка взвешивается, и остаток анализируется; взвешивается и анализируется также конденсат металлического магния.

Анализ магниевых конденсатов, необработанных и обработанных брикетов проведен следующими методами:

Анализ магниевых конденсатов. Навеска конденсата растворяется в разбавленной соляной кислоте, нагревается, и раствор фильтруется через фарфоровый тигель с пористым дном. Тигель с осадком высушивается при 105° и взвешивается, прокаливается и вновь взвешивается. Таким образом определяются проценты угля и нерастворимого остатка в конденсате. Полуторные окислы, кальций и общее количество магния определяются в фильтрате обычным ходом анализа.

Для определения количества окиси магния и металлического магния в конденсате навеска его обрабатывается разбавленной соляной кислотой, и определяется объем выделившегося водорода (после очистки его от HCl и C₂H₂ и внесения требуемых поправок на давление и температуру), после чего и вычисляется количество металлического магния по полученному водороду. Количество окиси магния в конденсате вычисляется по разности между общим количеством магния и металлического магния.

Анализ необработанных и обработанных брикетов. Навеска брикетов обрабатывается соляной кислотой, и обычным ходом силикатного анализа определяются кремнезем, полуторные окислы, окись кальция и окись магния.

Расчет шихты

Стехиометрический состав шихты (уравнение 4) вычисляется эмпирической формулой:

$$k = ab \frac{c}{d} \quad (6)$$

где: k —необходимое количество карбида кальция в г на 100 г взятого магниевого сырья, a —% MgO в магниевом сырье, b — $\frac{\text{мол. вес } CaC_2}{\text{мол. вес } MgO} = \frac{64}{40} = 1,6$; c —литраж 100%-ного $CaC_2 = 349,6$ л/кг; d —литраж карбида кальция.

Если дан не литраж взятого карбида, а % CaC_2 в нем, то в формуле взамен „ c “ ставится 100, а взамен „ d “ ставятся % CaC_2 .

Так как при измельчении, шихтовке и брикетировании от воздействия влаги воздуха часть карбида (от 3 до 10—12%) все же разлагается, то при составлении шихты практически нужно брать некоторый избыток карбида. Для этого в формулу 6 следует внести коэффициент „ e “.

$$k_1 = ab \frac{c}{d} e \quad (7)$$

Коэффициент „ e “ вычисляется эмпирически, по потерям карбида. В наших вычислениях „ e “ мы брали равным 1,10—1,12. При больших масштабах производства, где будут применены специальные меры для предотвращения разложения карбида, потери будут значительно ниже.

Таким образом, k_1 показывает то количество карбида кальция в г, которое нужно добавить к 100 г данного магниевого сырья. Для выражения в процентах применяется формула (8):

$$k_2 = \frac{abce/d \cdot 100}{abce/d + 100} \% \quad (8)$$

или

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot 100}{k_1 + 100} \% \quad (9)$$

Брикеты, состоящие из доломита и карбида кальция + 2,5% CaF_2 , в среднем таковы: диаметр 21 мм, высота 7—13 мм, вес 4—7 г, объемный вес 2,0—2,3 (в зависимости от применяемого давления при брикетировании), насыпной вес 1,15—1,30, пористость 20—25, механическая прочность на раздавливание 40—70 кг/см².

При составлении шихты в некоторых опытах обожженный доломит брали в избытке (на 5%).

О диссоциации карбида кальция

Из литературных данных известно, что карбид кальция при высоких температурах может диссоциировать на кальций и углерод. Данные как о начальной температуре диссоциации, так и об условиях диссоциации иногда противоречивы. Так, по Бринеру и Куну [14], при нагревании карбида кальция в закупоренном сосуде уже при 800—1000° происходит частичная диссоциация его. Франк [15] начальную темпе-

ратуру диссоциации карбида кальция установил 1200°C . Руфф и Форстер [16] для карбида с 8% загрязнением в атмосфере аргона определили давление пара кальция: при $1825 \pm 50^{\circ}$ 1 мм Hg и при $2500 \pm 50^{\circ}$ 760 мм Hg. Маудерли и др. [9] показали, что при $1600-1800^{\circ}$ и при давлении 1 мм Hg происходит эффективная диссоциация компактных кусков карбида кальция на углерод и кальций. Пары последнего конденсировались на холодильнике (охлаждаемом сточной водой), а уголь в виде графита оставался в остатке. Выход графита 94%, а выход кальция не был определен, так как полностью собрать весь конденсат кальция, по их данным, затруднительно.

Такие противоречия в данных по диссоциации карбида кальция частично можно объяснить наличием загрязнений (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и др.) в техническом препарате. Нам необходимо было исследовать—не происходит ли диссоциация карбида кальция в тех условиях, которые в дальнейшем должны были применяться нами при опытах восстановления. Для этого было проведено несколько контрольных опытов. Измельченный карбид брикетировался, и брикеты нагревались в вакууме ≈ 1 мм Hg при 1000 и 1250° в течение 1 и 2 часов. После опытов брикеты анализировались, а поверхность конденсатора тщательно исследовалась на содержание на ней кальция. Как показали результаты опытов, во всех случаях брикеты остались без изменения, а на конденсаторе и на стенках реактора нам не удалось обнаружить кальция. Таким образом, можно считать доказанным, что в указанных нами условиях исследованный карбид кальция не разлагается на элементы, и опасаться выделения кальция при карбидотермическом восстановлении доломита (или другого сырья) нет оснований.

Опыты восстановления доломита карбидом кальция

При опытах восстановления доломита карбидом кальция нами было исследовано действие температуры, продолжительности, вакуума, количества восстановителя и катализаторов.

Температура. Опыты были проведены с целью установления начальной и оптимальной температур восстановления с шихтой: 52,6 в. ч. обожженного доломита D_n и 47,4 в. ч. карбида кальция, в вакууме ≈ 1 мм Hg и при температурах от 900 до 1250° с продолжительностью 1 и 2 часа. Выход магния вычисляли на основании количества магния, полученного в конденсате, и на основании анализов остатка брикетов (шлак) после восстановления. Результаты опытов изображены на рисунках 1 и 2.

Как видно из приведенных кривых, выходы по полученному магнию и по анализу остатка не сходятся. Выход в первом случае меньше, т. к. часть возгона магния в процессе восстановления конденсируется не на холодильнике-конденсаторе, а на стенках реакционной трубки и вне ее, и полностью собрать весь магний практически не удастся (в производственных условиях из-за больших масштабов можно добиваться более полного выделения конденсата).

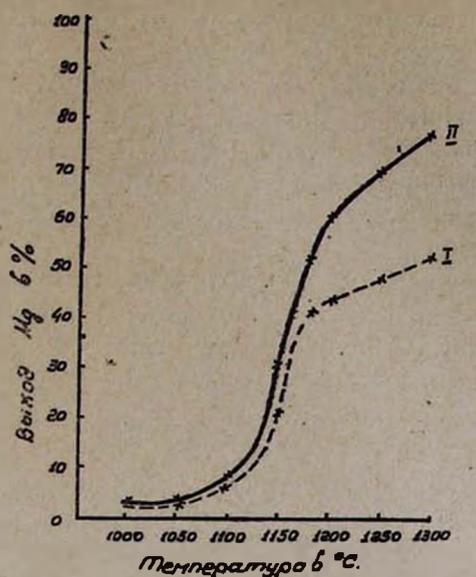


Рис. 1. Выход Mg в зависимости от температуры.
 I—по чистому Mg, продолжительность 1 час.
 II—по анализу брикетов, продолжительность 1 час.

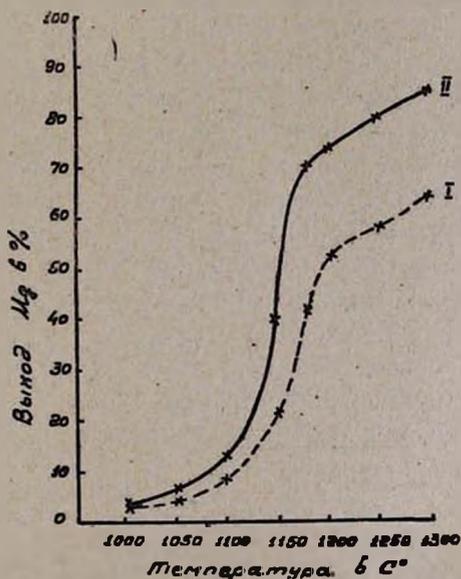


Рис. 2. Выход Mg в зависимости от температуры
 I—по чистому Mg, продолжительность 2 часа.
 II—по анализу брикетов, продолжительность 2 часа.

Заметное восстановление доломита карбидом кальция начинается только при 1000°; с повышением температуры выход магния постепенно растет, достигая максимума при 1300°. Максимальный выход магния при 1250° и одночасовой продолжительности равен 76,5%, а

при двухчасовой продолжительности 84,9%; при 1200°—соответственно 60,7 и 73,1%.

Магниевый конденсат в среднем имеет следующий химический состав: нерастворимый в соляной кислоте остаток—1,26% [уголь—0,84% (66,7%), SiO₂ и др.—0,42% (33,3%)]; полуторные окислы R₂O₃—0,19%; кальций, вычисленный в виде CaO,—0,48%; магний в виде металла—92,68%; в виде MgO—5,50% (Mg=3,30%); в конденсате обнаружены следы карбида.

Таким образом, примесей в конденсате около 2%. Часть примесей (CaC₂, CaO и др.) попадает в конденсат вследствие механического распыления брикетов, другая часть—вследствие совместного восстановления некоторых окислов карбидом кальция и их возгонки (например, Al и др.).

В конденсат попадает также заметное количество свободного углерода. Попадание углерода в конденсат мы объясняем двояко:

1. В начале термообработки имеющиеся в трубке и в брикетах влага и связанная вода по мере нагревания реагируют с карбидом кальция с выделением ацетилена. В вакууме часть газа эвакуируется из реактора, а некоторое количество его при высокой температуре подвергается термическому разложению с выделением свободного углерода. Последний садится на конденсате и загрязняет магний. Для уменьшения количества углерода в магниевом конденсате и предотвращения разложения карбида в брикетах следует все операции (измельчение, шихтовка и брикетирование) проводить в специальных закрытых аппаратах. Как показали проведенные нами ползуаводские опыты [2], полученный в производственных условиях карбидотермический магний содержит гораздо меньше углерода (в среднем 0,1—0,2%), т. к. в заводских условиях загрузка брикетов обычно производится в накаливаемых (900—1100°) ретортах (от предыдущего цикла). При этом выделившийся от воздействия влаги на карбид ацетилен тотчас же загорается. Газообразные продукты сгорания (CO₂, CO, H₂O) а также сажа большей частью улетучиваются из реторты, и при дальнейшей термообработке в вакууме в магниевый конденсат попадает уже несравненно меньше углерода.

2. Как известно, при высоких температурах углерод восстанавливает окись магния по уравнению:



Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо требуется температура выше 2000° и мгновенное охлаждение газопаровой смеси, что на практике осуществляется пульверизацией жидкого водорода, минерального масла и др.

Вопрос о том, при какой температуре начинается реакция между окисью магния и углеродом, является объектом многочисленных исследований. Так, Ковальс и Гринфельд [17] начальную температуру реакции установили 2000°. Другие [18]—1500°. Позже этот вопрос

подробно исследовал Микулинский [19] и показал, что „начальная температура“ реакции между MgO и C лежит ниже 1380° , а температура „интенсивного протекания реакции“ равна 1380° .

Исходя из вышеизложенного, нужно полагать, что в наших опытах, несмотря на сравнительно низкие температуры, за счет образовавшегося в процессе восстановления углерода, вероятно, в некоторой степени идет также и восстановление окиси магния углеродом. Образовавшееся при этом небольшое количество окиси углерода реагирует с парами магния, вновь образуя окись магния и углерод, которые и осаждаются на холодильнике вместе с магниевым конденсатом и выше его в виде тонкого налета. Химический анализ такого налета показал, что он в основном состоит из свободного углерода и окиси магния, что и является доказательством правильности нашего мнения.

Продолжительность. Были проведены опыты с продолжительностью от 0,5 до 6 часов (рис. 3).

Оптимальной продолжительностью для карбидотермического восстановления доломита при 1200° и остаточном давлении ≈ 1 мм Hg нужно считать 2 часа; при этом выход магния равен $69,7\%$. Максимальный выход магния— $76,5\%$ —получен в тех же условиях при шестичасовой продолжительности. Если принять за 100 этот выход и на основании данных рисунка 3 (на котором кривая I выражает выход магния по полученному магнию в конденсате, а кривая II выход магния по анализу брикетов) сделать вычисления для других продолжительностей, то получим следующие выходы:

При продолжительности 0,5 ч.— $53,7\%$, 1,0 ч.— $64,4\%$, 1,5 ч.— $76,7\%$, 2,0 ч.— $91,1\%$, 3,0 ч.— $95,3\%$, 4,0 ч.— $97,5\%$, 5,0 ч.— $99,1\%$, 6,0 ч.— 100% .

Из этих данных следует, что основная масса магния получается при первых двух часах восстановления, а при дальнейшем увеличении продолжительности опыта выход повышается незначительно. На основании этих данных на рисунке 3 начерчена кривая III, характеризующая выход магния в зависимости от продолжительности опыта.

Вакуум. Одним из основных условий получения металла термическим методом является вакуум. Для установления действия оста-

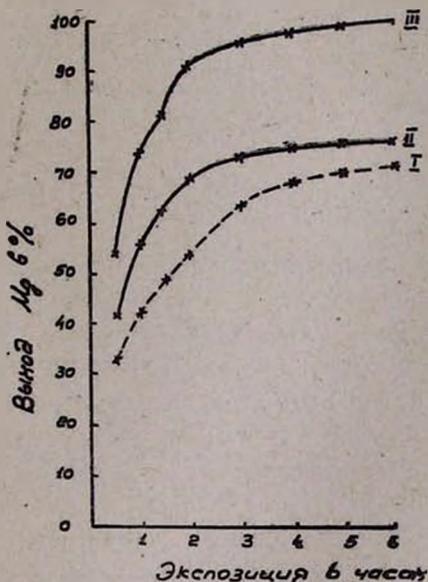


Рис. 3. Выход Mg в зависимости от продолжительности опыта.

- I—по чистому Mg.
 II—по анализу брикетов.
 III—см. текст.

точного давления на процесс восстановления нами были проведены соответствующие опыты при остаточных давлениях в реакторе от 120 мм до 1 мм Hg, при 1200° и двухчасовой продолжительности. Результаты этих исследований приведены на рисунке 4.

Из приведенных данных следует, что с повышением остаточного давления от 1 до 120 мм Hg выход магния постепенно уменьшается. Сравнительно хорошие выходы получаются при давлениях от 1 до 6 мм Hg, причем максимальный выход магния—81,5%—получен

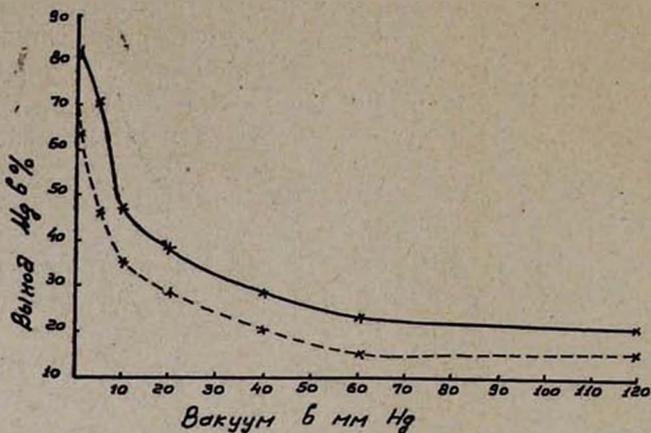


Рис. 4. Выход Mg в зависимости от вакуума.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

при минимальном остаточном давлении. Конденсат магния получается в виде блестящей плотной кристаллической массы. При уменьшении вакуума (увеличение остаточного давления) слой конденсата на холодильнике постепенно становится пористым и хрупким, с тенденцией к более быстрому воспламенению, и в конденсате увеличивается содержание окисленной формы магния.

Количество и качество восстановителя. Опыты были проведены при 1200° и двухчасовой продолжительности с брикетами, содержащими разные количества разного качества восстановителя—карбида кальция. Результаты этих опытов приведены на рисунках 5 и 6.

С увеличением количества восстановителя в брикетах (в шихте) до 1,5-кратного размера от теоретического выход магния постепенно повышается, а дальнейшее увеличение его почти не влияет на выход. Оптимальное количество карбида кальция в шихте 1—1,2-кратное от теоретически необходимого; максимальный выход был получен при 1,5-кратном его количестве.

Из приведенных на рисунке 6 данных следует, что при понижении качества карбида кальция выход магния снижается сравнительно мало.

Катализаторы. Вопрос применения катализаторов для процесса восстановления окиси магния и доломита разнообразными восстановителями пока мало изучен. В патентной литературе упоминается о применении катализаторов, но этот вопрос освещен весьма туманно.

Для исследования влияния некоторых веществ в качестве катализаторов на процесс восстановления доломита карбидом кальция нами были взяты фтористый кальций в виде минерала плавикового шпата с содержанием CaF_2 97,5% и реактивный безводный чистый CaCl_2 .

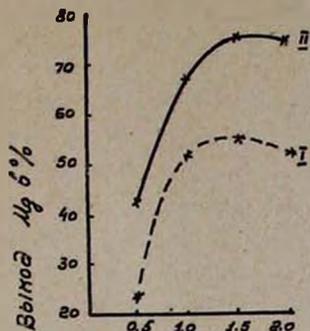


Рис. 5. Выход Mg в зависимости от количества карбида кальция в брикетах.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

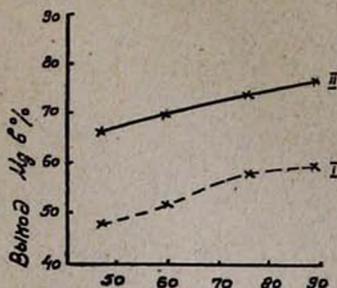


Рис. 6. Выход Mg в зависимости от качества карбида кальция.

I—по чистому Mg.

II—по анализу брикетов.

Катализаторы добавлялись в шихту до брикетирования в тонкоизмельченном виде в количестве 3 и 10%. Опыты восстановления проводились при разных температурах при продолжительности в 1 и 2 часа.

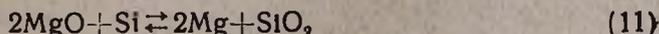
Некоторые результаты этих исследований приведены на рисунке 7. Для сравнения сопоставлены данные, полученные без применения катализаторов.

Проведенные исследования показали, что из примененных катализаторов выход магния заметно увеличивает фтористый кальций. При применении CaCl_2 получается небольшой каталитический эффект и то только при низких температурах восстановления (900—1000°) и при непродолжительных опытах.

Каталитический эффект фтористого кальция выражается в том, что, с одной стороны, выходы магния повышаются (рисунок 7), а с другой, начальная температура реакции снижается на 50—100°.

Максимальный выход магния в присутствии катализатора при двухчасовой продолжительности составляет: при 1200°—81,7%; при 1250°—85,9% и при 1300°—88,2%.

При силикотермическом методе получения магния из доломита в процессе реакции:



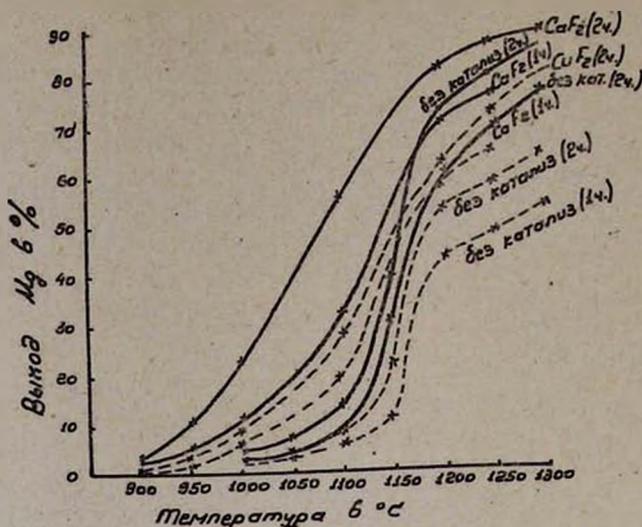
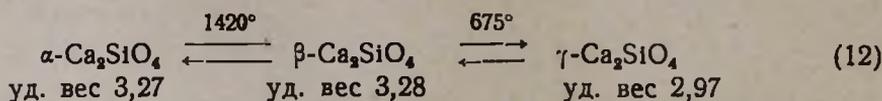


Рис. 6. Выход Mg в зависимости от температуры.

— по чистому Mg.

--- по анализу брикетов.

в продуктах реакции накапливается значительное количество кремнезема, который с окисью кальция образует двухкальциевый силикат. Последний при медленном охлаждении шлака почти полностью переходит от β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, что, как известно, сопровождается увеличением объема шлака $\approx 10\%$:



что и приводит к саморассыпанию шлака при остывании.

В отличие от шлаков, полученных при восстановлении доломита кремнием или ферросилицием, шлаки, полученные при восстановлении доломита карбидом кальция как в отсутствии, так и в присутствии катализаторов, твердые и при остывании вовсе не подвергаются саморассыпанию, что объясняется небольшим содержанием в шихте кремнезема и, следовательно, малым образованием двухкальциевого силиката в шлаках. В среднем полученные шлаки имели следующий химический состав: нерастворимый в соляной кислоте остаток 18,5% [из них—уголь 15,1% (82,0% нерастворимого остатка), SiO_2 и др. 3,4% (18,0% нерастворимого остатка)]; полуторные окислы (R_2O_3) 3,1%; свободная CaO —67,1%; непрореагировавший CaC_2 —5,9%; MgO —4,8%.

В зависимости от содержания в шлаках катализаторов они в воде ведут себя разное. Так, шлаки, не содержащие катализатора, реагируют с влагой (медленно) или с водой (бурно) с выделением ацетилена. При этом шлак полностью рассыпается. При содержании

в шлаке катализатора CaCl_2 в присутствии влаги или воды тоже происходит разложение шлака и выделение ацетилена, что объясняется большой гигроскопичностью и хорошей растворимостью хлористого кальция в воде. Напротив, если в шлаках содержится CaF_2 , то такие шлаки, как показали наши многократные опыты, в воде остаются твердыми. Даже при нагревании с водой они не рассыпаются и не выделяют ацетилена, что, по-видимому, можно объяснить флюсующим действием CaF_2 и обволакиванием агрегатов (CaO , CaC_2 , C и др.) плавленной массой, что доказывается тем, что при кристаллооптических анализах шлаков вокруг агрегатов были замечены тончайшие пленки (вероятно, плавленной массы).

Шлак № 4. Шихта для брикетов была составлена из 54,0% доломита, 44,0% карбида кальция и 2% CaF_2 (выход магния = 80,5%). Остаток состоит из крупнозернистых агрегатов обожженного доломита, обогащенного окисью кальция. Зерна β - и γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ наблюдаются очень редко. В поле зрения находятся непрозрачные включения углерода. На некоторых агрегатах наблюдаются каемки. Очевидно имеет место обволакивание зерен плавленной массой. При наличии в шихте CaF_2 наблюдается более крупная кристаллизация.

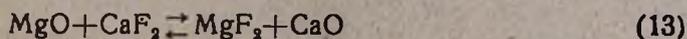
При остывании таких шлаков их частицы плотно цементируются плавленной массой, и вода на них уже не действует. Под действием соляной кислоты пленка растворяется, и начинается бурная реакция с выделением ацетилена.

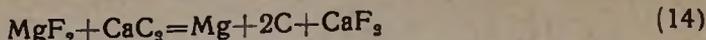
Исходя из вышеприведенного механизма реакции, кагалитическому действию фтористого кальция (а также и др. фторидов) на карбидотермическое восстановление доломита или других магниевых соединений мы даем следующее объяснение [2]:

1. Вследствие заметного снижения температуры спекания брикетов фтористым кальцием (или другими фторидами) значительно облегчается контакт реагирующих частиц и их взаимная диффузия, что, следовательно, может являться причиной увеличения выхода магния;

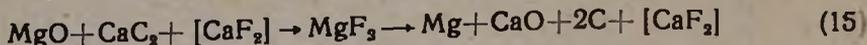
2. Гельд и Есин [20] показали, что присутствие солей (CaF_2 и др.) заметно ускоряет диссоциацию карбида кальция. Разумеется, с ускорением диссоциации карбида кальция будет увеличиваться и его реакционная способность в газопаровой фазе. Вследствие этого выходы магния будут увеличиваться.

3. Каталитическое действие фторидов при восстановлении магниевых сырья нужно объяснить также и известной в катализе "теорией промежуточных соединений". При восстановлении магниевых сырья карбидом кальция в присутствии CaF_2 , вероятно, образуется промежуточное соединение MgF_2 , которое, как известно [4 и 6], реагирует с карбидом кальция гораздо легче, чем окись магния. Исходя из сказанного, восстановление окиси магния карбидом кальция в присутствии катализатора CaF_2 можно выразить нижеследующими уравнениями:



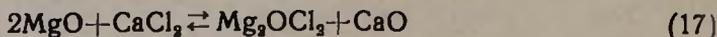


Образовавшийся CaF_2 вновь вступает в реакцию с окисью магния и т. д. Суммарная реакция выразится следующим уравнением:

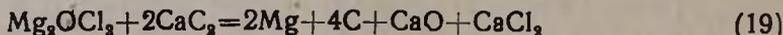
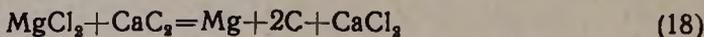


4. Присутствие в шихте CaF_2 заметно способствует минералообразованию в шлаках ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.) и их кристаллизации, что ускоряет реакцию восстановления магниевого сырья, и выход повышается.

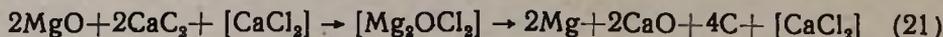
Как было сказано выше, хлористый кальций оказывает некоторый каталитический эффект только при низких температурах восстановления и непродолжительных опытах. Каталитическое действие CaCl_2 мы также объясняем снижением температуры спекания брикетов, увеличением диссоциации CaC_2 и образованием промежуточных соединений MgCl_2 и Mg_2OCl_2 :



Образовавшиеся промежуточные соединения MgCl_2 и Mg_2OCl_2 карбидом кальция восстанавливаются гораздо легче, чем окись магния:



Полученный CaCl_2 вновь потребляется для первых реакций (16 и 17) и т. д. Суммарными реакциями будут:



При повышенных температурах (1100° и выше) CaCl_2 не показывает каталитического эффекта, так как при этом он начинает возгоняться и частично разлагается.

Были проведены два опыта на более усовершенствованной установке, состоящей из горизонтальной силтвой трубчатой печи. Реактор—фарфоровая толстостенная трубка. На установке были осуществлены автоматическая регулировка и запись температуры. Условия проведенных опытов: $t=1200^\circ$, продолжительность 3 ч., вакуум 0,02—0,05 мм Hg. В качестве сырья был взят доломит технический Д₇ (таблица 1).

Опыт № 1. 54,1% доломита + 43,2% карбида кальция + 2,7% CaF_2 (навеска брикетов 72,85 г). Выход магния по чистому Mg в конденсате 88,25% и по анализу брикетов 91,61%.

Опыт № 2. 55,5% доломита + 44,5% карбида кальция (навеска брикетов 71,10 г). Выход магния по чистому Mg в конденсате 62,44% и по анализу брикетов 74,00%.

В ы в о д ы

1. Проведены исследования по карбидотермическому восстановлению доломита разных химических составов в вакууме.

2. Установлено, что реакция термического восстановления доломита карбидом кальция в вакууме начинается при 950—1000°, а в присутствии фтористого или хлористого кальция в качестве катализаторов начало реакции понижается на 50—100°.

3. С увеличением продолжительности опыта, а также при уменьшении остаточного давления в реакторе выход магния увеличивается.

4. Оптимальными условиями восстановления являются: температура 1200—1250°, продолжительность 2 часа, вакуум около 1 мм Hg, количество восстановителя—карбида кальция в шихте стехиометрическое, присутствие в шихте катализатора CaF₂ в количестве 2—3%.

Максимальный выход магния при t=1200°, продолжительности 3 ч., вакууме 0,02—0,09 мм Hg и присутствии CaF₂—91,61%, а в тех же условиях, но в отсутствии катализатора—74,00%.

5. Приведены некоторые соображения о механизме реакции карбидотермического восстановления магния и о каталитическом действии плавикового шпата.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 8 V 1959

Մ. Վ. Դարբինյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴԱԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ

Հաղորդում II. Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի բերմիկ վերականգնման մասին

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկինում կալցիումի կարբիդը մենք կիրառել ենք [1, 2] որպես վերականգնիչ՝ մագնեզիումի սիլիկատներից և մագնեզիումի կարբոնատներից մետաղական մագնեզիում ստանալու համար:

Հողվածում շարադրված են կալցիումի կարբիդով թերմիկ վերականգնման տեսական դրույթները և էքսպերիմենտալ տվյալները:

Դոլոմիտից մետաղական մագնեզիումի ստացման փորձերը կատարված են հատուկ լաբորատոր սարքի մեջ: Որպես հումք գործադրված են Արզաքանի և Իջևանի բարձրորակ դոլոմիտները՝ 18,76-ից մինչև 21,0% MgO-ի պարունակությամբ (աղյուսակ 1), որպես վերականգնիչ՝ բարձրորակ կալցիումի կարբիդը $\approx 88\%$ CaC₂-ի պարունակությամբ (լիտրածր ≈ 270 —290 կգ):

Հողվածում բերված են էմպիրիկ բանաձևեր (6—9), որոնք ստացված են փորձնականորեն և կիրառված են շիխտալի հաշվման համար:

Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի թերմիկ վերականգնման հետազոտությունների ընթացքում ուսումնասիրված է հետևյալ գործոնների ազդեցությունը՝ ջերմաստիճանը, փորձի տեղությունը, վակուումի աստիճանը (լորու-

թյունը), վերականգնիչի քանակն ու որակը, ինչպես և կատալիզատորների CaCl_2 և CaF_2) ազդեցությունը:

Կատարված աշխատանքների հիման վրա կարելի է անել հետևյալ եզրակացությունները:

Կալցիումի կարբիդով դոլոմիտի թերմիկ վերականգնումն առանց կատալիզատորի առկայության սկսվում է $950-1000^\circ$ -ում, իսկ CaF_2 որդես կատալիզատոր օդտազործելիս ռեակցիայի սկիզբն իջնում է $50-100^\circ$ -ով:

Մագնեզիումի ելքը բարձրանում է փորձի տեղողության երկարացմամբ ու շերմաստիճանի բարձրացմամբ, վակուումի խորացմամբ, կալցիումի կարբիդի որակի լավացմամբ և նրա քանակի ավելացմամբ, ինչպես նաև կատալիզատորների կիրառմամբ (փորձերի արդյունքները հիմնականում ամփոփված են գծանկարներում): Վերականգնման օպտիմալ պայմաններն են՝ շերմաստիճանը $\approx 1200-1250^\circ$, փորձի տեղողությունը 2 ժամ, վակուումի խորությունը 1 մմ Hg, շիտայում 2—2,5% CaF_2 կատալիզատոր և ստեխիոմետրիկ քանակով վերականգնիչ: Մետաղական մագնեզիումի առավելագույն ելքը 1200° -ում 3 ժամ փորձի տեղողության դեպքում, 0,02—0,09 մմ Hg վակուումի պայմաններում եղել է՝ ա) որպես կատալիզատոր CaF_2 կիրառելիս 91,61% և բ) կատալիզատորի բացակայությամբ 74,00%:

Հոդվածում բերված են դիտողություններ և կարծիքներ ինչպես մագնեզիումի կարբիդաթերմիկ վերականգնման ռեակցիայի մեխանիզմի, այնպես էլ պլավիկյան սպաթի (CaF_2) կատալիտիկ ազդեցության մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. В. Дарбинян, ДАН АрмССР 6, 71 (1947).
2. М. В. Дарбинян, Автореферат докт. диссертации. Ереван, 1952; Изв. АН АрмССР, ХН 12, 25 (1959).
3. М. В. Дарбинян, Труды ЕГУ 38, хим. науки, в. I, 75 (1952).
4. С. Matignon, С. III, 153 (1921).
5. А. С. Микулинский, Р. Н. Рубинштейн, Легкие металлы 10, 15 (1937).
6. R. Matzura, С. I, 196 (1940); С. I, 439 (1941).
7. W. D. Treadwell, Helv. Chem. Acta 26, 398 (1943).
8. Пак Мен Чо, А. И. Беляев, Сборник научных трудов Московского ин-та цвет. металлов и золота им. М. И. Калинина 24, 142 (1954).
9. Техническая информация и библиография 1. Наркомцветмет СССР, Москва, Металлургиздат, 1943.
10. Англ. патент 414, 577 (1934) [С. А. 29, 106 (1935)]; Англ. патент 464, 812 (1937) [С. А. 31, 7028 (1937)]; Англ. патент 465, 366; 465, 622; 465, 623 (1937) [С. А. 31, 7835 (1937)]; Франц. патент 813, 570 (1937) [С. А. 32, 902 (1938)]; Амер. патент 2, 240, 584 (1941) [С. А. 35, 5084 (1941)]; Амер. патент 2, 295, 105 (1943) [С. А. 37, 1120 (1943)]; Амер. патент 2, 323, 597 (1944) [С. А. 38, 50 (1944)]; Амер. патент 2, 390, 531 (1946) [С. А. 40, 1134 (1946)]; Амер. патент 2, 382, 713 (1945) [С. А. 39, 4580 (1945)].
11. Англ. патент 464, 519 (1937) [С. А. 31, 7028 (1937)].
12. Яп. патент 133, 402 (1939) [С. А. 35, 3950 (1937)].
13. Амер. патент 2, 214, 557 (1941) [С. А. 35, 424 (1941)].
14. E. Briner, A. Kuhne, С. I, 1329 (1913); 973 (1914).

15. *F. Franke*, *Z. anorg. Chem.* **87**, 129 (1914).
16. *O. Ruff, F. F. Forster*, *C. I.*, 465 (1924).
17. *H. Kowals, P. Greenfeld*, *Trans. Am. El. Soc.* **27**, 221 (1915).
18. *O. Ruff, H. Hartman*, *Z. anorg. allg. Chem.* **133**, 44 (1924).
19. *А. С. Микулинский*, *ЖПХ* **14**, 19 (1941).
20. *П. В. Гельд, О. А. Есин*, *ДАН СССР* **3**, 541 (1950).

В. М. Тараян и Л. Г. Мусегян

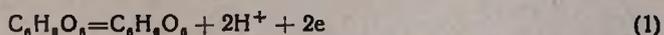
К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена

Сообщение II

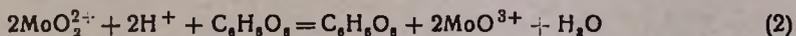
Ранее нами был разработан метод разделения рения и молибдена, основанный на дробном восстановлении молибдена меркуронитратом с последующим извлечением образовавшегося роданидного соединения пятивалентного молибдена эфиром [1].

В процессе применения этого метода оказалось, что он обладает небольшим недостатком: исследуемый раствор содержит избыток меркуронитрата, который, разлагаясь в присутствии роданида, образует муть, и перед фотометрированием приходится ожидать полного просветления раствора. Поэтому следовало выяснить, какие восстановители могут заменить меркуронитрат (при дробном восстановлении молибдена в присутствии рения). С этой целью были испробованы сульфат титана (III), йодид калия, гидразин, гидроксилламин, аскорбиновая кислота и т. д. Для практического применения наиболее удобной оказалась аскорбиновая кислота.

В основе применения ее как рабочего раствора лежит реакция:



Восстанавливающее действие аскорбиновой кислоты по отношению к молибдату было показано Лазаревым и Лазаревой [2]. В присутствии роданида реакция протекает по схеме:



Авторы использовали это обстоятельство для колориметрического определения молибдена. Поведение рения в процессе восстановления молибдена аскорбиновой кислотой не было ими детально исследовано.

Поэтому аналогично меркуронитрату восстанавливающее действие аскорбиновой кислоты на молибдат и перренат было нами исследовано в зависимости от концентрации серной кислоты. Для этого определенное количество молибдата или перрената смешивалось с аскорбиновой кислотой, роданидом и серной кислотой. Концентрация последней от опыта к опыту повышалась.

Для экстрагирования роданидного комплекса молибдена применялся эфир, а экстрагирование аналогичного соединения рения производилось бутанолом. Оптическая плотность полученных экстрактов измерялась на фотометре Пульфриха при длине волны 428 *mμ*. При этом

оказалось, что восстановление молибдата аскорбиновой кислотой (в присутствии роданида) имеет место уже при низких концентрациях серной кислоты. Восстановление перрената аскорбиновой кислотой начинается в растворе, где концентрация серной кислоты превышает 3 н. (см. рис. 1).

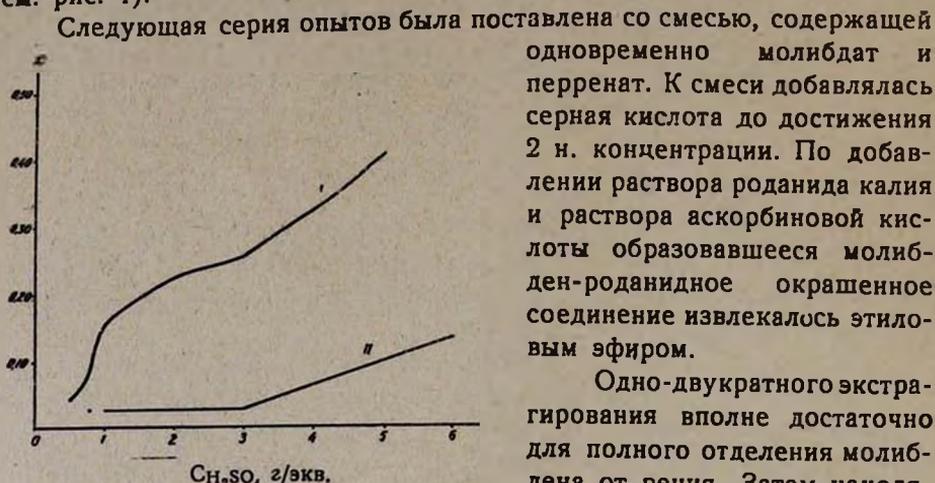


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на процесс восстановления перрената и молибдата аскорбиновой кислотой (в присутствии роданида).

I—оптическая плотность растворов молибдата.
II—оптическая плотность раствора перрената.

извлекался через 10 минут нормальным бутылочным спиртом, и оптическая плотность этого раствора измерялась на фотометре Пульфриха при длине 428 *мк*. Для построения калибровочной кривой был использован раствор чистого перрената, который пропускать через все вышеупомянутые стадии обработки аналогично раствору, содержащему одновременно перренат и молибдат.

Результаты приведены в виде калибровочных кривых на рисунках 2 и 3, а также сведены в таблице 1.

С целью дальнейшего практического применения метод был проверен на природных образцах. Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными при восстановлении молибдата меркуро-нитратом (см. табл. 2).

Ход определения: 10 мл фильтрата (при общем объеме в 50 мл), полученного после соответствующей обработки спека, помещают в делительную воронку, приливают 3,2 мл 15 н. H₂SO₄, что при окончательном разбавлении обеспечит 2 н. ее концентрацию, затем добавляют 5 мл воды, 2 мл 20%-ного роданида калия и 5 мл 10%-ного

одновременно молибдат и перренат. К смеси добавлялась серная кислота до достижения 2 н. концентрации. По добавлении раствора роданида калия и раствора аскорбиновой кислоты образовавшееся молибден-роданидное окрашенное соединение извлекалось этиловым эфиром.

Одно-двукратного экстрагирования вполне достаточно для полного отделения молибдена от рения. Затем находящийся в водном слое перренат восстанавливается хлоридом двухвалентного олова. Образовавшийся вследствие этого рений-роданидный комплекс

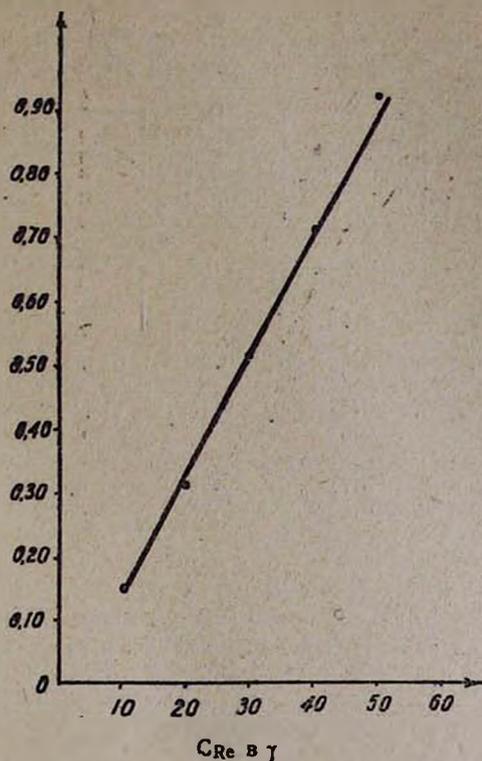


Рис. 2. Калибровочная кривая рения при содержании его от 10 до 50 γ в 15 мл бутанола (кювета $l=2$ см).

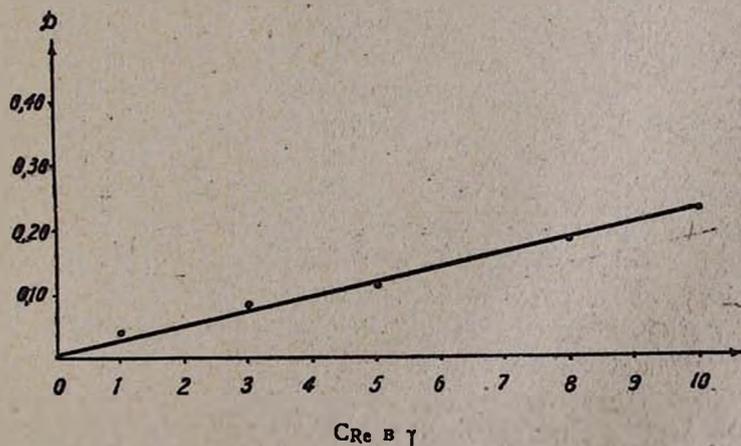


Рис. 3. Калибровочная кривая рения при содержании его от 1 до 10 γ в 15 мл бутанола (кювета $l=3$ см).

Таблица 1

Результаты определения рения после предварительного отделения молибдена аскорбиновой кислотой

В з я т о		D по калибро- вочной кри- вой для Re	D испыт. р-ра после отде- ления молибдена	Примечания
Re в мкг (γ)	Mo в мкг (γ)			
3	1000	0,08	0,08	измерения производились в 3 см кювете
5	1000	0,11	0,12	разделение рения и молибдена проводилось в 2 н. серной кислоте
8	1000	0,18	0,20	
10	1000	0,23	0,25	
10	1000	0,15	0,15	измерения производились в 2 см кювете.
20	1000	0,31	0,33	
30	1000	0,51	0,54	разделение рения и молибдена проводилось в 2 н. серной кислоте
40	1000	0,71	0,71	
50	1000	0,93	0,92	

Таблица 2

Результаты фотоколориметрического определения рения в молибденовых рудах, минералах и концентратах

Re в %		
без отделения молибдена	молибден отделен меркуронитратом	молибден отделен аскорбиновой кислотой
0,0100	0,0102	0,0102
0,0100	0,0110	0,0107
—	0,0230	0,0230
0,0145	0,0145	0,0140
0,0240	0,0230	0,0230
0,0225	0,0227	0,0230
0,0350	0,0340	0,0340
0,0195	0,0215	0,0205
0,0127	—	0,0120
—	0,00018	0,00018
—	0,00009	0,00009
—	0,00014	0,00018
—	0,00007	0,00008

раствора аскорбиновой кислоты*. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. По истечении 15 минут добавляют 10—15 мл этилового эфира и встряхивают 30 секунд. Эфирный слой отделяют (при интенсивной окраске эфирного слоя операцию по отделению молибдена повторяют). К водному слою после отделения молибдена приливают 7 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл 20%-ного раствора роданида калия, 2 мл 35%-ного раствора хлорида олова и оставляют стоять 10 минут, после чего экстрагируют рений

* Раствор аскорбиновой кислоты готовят следующим образом: 5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 40 мл дистиллированной воды, приливают 1 мл 0,1 н. раствора „Трилона Б“ и 5 капель муравьиной кислоты. Затем в 50 мл мерной колбе доливают водой до метки. Раствор сохраняют в темном холодном месте.

10 мл нормального бутилового спирта. Слой бутанола сливают в мерный цилиндр, доливают растворителем до 15 мл и, прибавив немного безводного сульфата натрия, фотометрируют.

При низком содержании рения для определения отбирают 30 мл фильтрата, полученного фильтрованием водной вытяжки из спека (при общем объеме в 50 мл), и, соответственно, изменяют количества всех других добавляемых реактивов.

В ы в о д

Разработан вариант предварительного разделения рения от молибдена с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. При этом показано, что рений не восстанавливается аскорбиновой кислотой, если концентрация одновременно присутствующей серной кислоты не превышает 3 н.

Институт геологических наук
АН АрмССР

Поступило 4 VII 1959

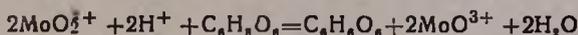
Վ. Մ. Թառայան եւ Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՍԻՍԻ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՁԱՄԲ

Հաղորդում II.

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերջերս հեղինակները մշակել են ռենիումի և մոլիբդենի բաժանման մի եղանակ, որը հիմնված է մերկուրոնիտրատի միջոցով մոլիբդենի կոտորակային ռեդուցման վրա [1]: Այդ եղանակը կատարվել էր, որովհետև մերկուրոնիտրատի ալիլցուկը քալքայվելով ռոդանիդի ներկայությամբ առաջացնում է պղտորություն և ֆոտոմետրելուց առաջ անհրաժեշտ է լինում սպասել մինչև լուծույթի լրիվ պարզանալը: Այդ պատճառով ռենիումի ներկայությամբ մոլիբդենի կոտորակային ռեդուցման համար օգտագործվել է ասկորբինաթթուն: Մոլիբդենի ռեդուցման ռեակցիան (ռոդանիդ պարունակող լուծույթում) ընթանում է հետևյալ սխեմայի համաձայն՝



Ասկորբինաթթվի ազդեցությունը մոլիբդատի և պերոքսիդի վրա հետազոտելիս պարզվեց, որ մոլիբդատի ռեդուցումը ասկորբինաթթվով (ռոդանիդի ներկայությամբ) տեղի է ունենում անգամ ծծմբական թթվի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում: Ասկորբինաթթվով պերոքսիդի ռեդուցումն սկսվում է ծծմբական թթվի 3 ն.-ից ավելի բարձր լուծույթներում: Ելնելով վերոհիշյալից մոլիբդատի պերոքսիդի լատենուրդը ռեդուցվել է ասկորբինաթթվով ռոդանիդի ներկայությամբ, ծծմբական թթվի 2 ն. լուծույթում: Գոյացած գունավոր մոլիբդեն-ռոդանական միացությունն էկստրակտվում է եթերով: Այնուհետև ջրային շերտում գտնվող պերոքսիդը ռեդուցվում է անագի քլորիդով և

ստացված ռենիում-ռոդանական կոմպլեքսն անցնում է բուտանոլի շերտը
Բուտանոլային լուծույթի օպտիկական խտությունը չափվում է ՊուլՖրիխի
ֆոտոմետրով, օգտագործելով 428 մկ ալիքի երկարության լույս: Մեթոդն
ստուգված է բնական նմուշների վրա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 397 (1958).
2. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, Зав. лаб. 24, 798 (1958).

С. А. Вартанян и Г. А. Чухаджян

Химия винилацетилена

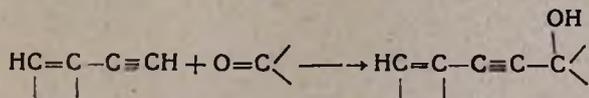
Сообщение XIX. Конденсация винилацетиленовых углеводов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра

Реакция конденсации ацетилена и его монозамещенных производных с кетонами исследовалась многими авторами и в настоящее время широко применяется для синтеза разнообразных третичных ацетиленовых спиртов [1].

Конденсирующим агентом служили амид натрия, металлический натрий и алкоголяты калия. Особенно интересным оказалось применение Фаворским порошкообразного едкого кали [2].

Назаровым было показано, что наряду с ацетиленом и его монозамещенными производными винилацетилен также вступает в реакцию Фаворского с различными кетонами [3].

Недавно в нашей лаборатории было показано, что винилацетиленовые углеводороды гладко конденсируются с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей [4]. При этом с хорошими выходами получают соответствующие вторичные и третичные винилацетиленовые спирты:



Учитывая результаты этих исследований, мы сочли интересным осуществить конденсацию винилацетиленовых углеводов с кетонами в присутствии едкого натра.

Надо отметить, что попытки Назарова [3], а также Короткова [5] и других авторов заменить едкое кали в реакции Фаворского едким натром остались безуспешными.

Однако замена дефицитного и дорогостоящего едкого кали едким натром могла бы иметь не только теоретическое, но и практическое значение.

Оказалось, что указанная конденсация протекает удовлетворительно как в присутствии порошкообразного едкого натра*, так и при смешивании едкого натра с едким кали в разных соотношениях в отсутствие растворителей. Этим путем были сконденсированы с винил-

* Едкий натр, применяемый во всех опытах, измельчался в шаровой мельнице. Для опытов с одинаковым успехом применялся как продажный технический едкий натр, так и марки „чистый“ ГОСТ № 4328—48.

№ п/п	Карбинолы	Исходные вещ. в г	
		винилацет. соед.	кетон
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	75, винил-ацетилен	ацетон, 58
2	.	80	.
3	.	65	.
4	.	85	.
5	.	70	.
6	.	65	.
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	15	метилэтил-кетон, 12
8	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	45	циклогексанон, 49
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ / \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	30	метилбутил-кетон, 40
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_6\text{H}_{10} \\ / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Δ'-этинил циклогексен, 5	метилэтил-кетон, 5
11	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_5\text{H}_8 \\ / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Δ'-этинил циклопентен, 6,3	.

Щелочь в 2		Выход карбинола в %	Прод. реак- ции в ч.	Прод. вве- сения ке- тона в ч.	Темп. реак- ции в С°	Температура кипения	n _D ²⁰	Ссылка на лнт.
NaOH	KOH							
40	—	45.5	8	3	-15	62—63° (15 .м.м)	1.4780	3
80	—	64.5	5	35.4	-10,—12	.	.	—
80	—	63	6	3	+2	.	.	—
120	—	67.3	7	3	-10,—15	.	.	—
42	14	71	8	3.5	+2	.	.	—
30	28	83	5	2.5	-10,—13	.	1.4780	—
10	—	84.4	15	2.5	-5	69—70° (12 .м.м)	1.4800	3
30	—	81	15	4	-10,—5	81—83° (1 .м.м)	1.5160	3
60	—	60	15	3.5	-5	58—59° (1 .м.м)	1.4730	4
5,5	—	48	25	2	-5	120—121 (9 .м.м)	1.500	4
7,9	—	56.3	25	2.5	-5	78,5—79° (1 .м.м)	1.5090	4

ацетиленом, Δ' -этинилциклогексеном и Δ' -этинилциклопентеном следующие кетоны: ацетон, метилэтилкетон, метилбутилкетон и циклогексанон.

Условия реакции, соотношения исходных компонентов и выходы карбинолов приведены в таблице.

Экспериментальная часть

В реакционной колбе с мешалкой, термометром и капельной воронкой помещается соответствующее количество щелочи, затем при -10 , -15° по газоотводной трубке пропускается медленный ток винилацетилена (в случае Δ' -этинилциклогексена и Δ' -этинилциклопентена углеводород вносится из капельной воронки) до образования кашеобразной массы. Не прекращая тока винилацетилена, при соответствующей температуре по каплям вносят кетон, после чего температуру реакции при перемешивании медленно повышают так, чтобы к концу реакции было $+10$, $+15^\circ$.

Гидролиз производится по возможности меньшим количеством воды. Выделившийся масляный слой нейтрализуется углекислым газом, высушивается сернистым магнием и перегоняется.

Выводы

Осуществлен синтез винилэтинилкарбинолов с замещенными и незамещенными винильными группами путем конденсации соответствующих винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра или смеси едкого натра с едким кали без растворителей.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1959

Ս. Հ. Վարդանյան, և Գ. Ս. Չուխաշյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XIX. Վինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոդենսումը կետոնների հետ՝ փոշիացրած նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ աշխատանքում ցույց էր տրված, որ վինիլացետիլենային ածխաջրածինները լուծիչի բացակայությամբ և փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ հեշտությամբ կոդենսվում են ալքենիդների և կետոնների հետ [1], ընդ որում լավ ելքերով ստացվում են համապատասխան երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտներ:

Հաշվի առնելով այդ հետազոտությունների արդյունքները մենք նպատակահարմար գտանք վինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոնդենսումը կետոնների հետ կատարել նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Անհրաժեշտ է նշել, որ կալիումի հիդրօքսիդի փոխարեն նատրիումի հիդրօքսիդի գործադրելու նախարովի և Կորոտկովի փորձերն արդյունք չտվեցին:

Մեր փորձերից պարզվեց, որ նշված կոնդենսումը բավարար ընթանում է ինչպես նատրիումի հիդրօքսիդի, այնպես էլ նատրիումի հիդրօքսիդի և կալիումի հիդրօքսիդի խառնուրդի ներկայությամբ, լուծիչի բացակայությամբ:

Այդ մեթոդով վինիլացետիլենը, Δ'-էթինիլցիկլոհեքսանը, Δ'-էթինիլցիկլոպենտենը կոնդենսված են ացետոնի, մեթիլէթիլկետոնի, մեթիլբուտիլկետոնի և ցիկլոհեքսանոնի հետ:

Մինթեզված նյութերի հաստատունները և ռեակցիայի պայմանները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Успехи химии 14, 1 (1945).
2. А. Е. Фаворский, Н. Скосаревский, ЖРФХО 37, 645 (1906).
3. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 638.
4. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
5. А. Н. Коротков, Г. Л. Парфенова, Исследования в области СК. ВНИИСК, Ленинград, (3), 69 (1951).

В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

Исследования в области синтеза гербицидов

Сообщение IV. К вопросу каталитического действия органических оснований на образование сложных эфиров

Ранее было установлено, что пиридин, алифатические амины и соли пиридиниевых оснований резко ускоряют взаимодействие натриевых солей карбоновых кислот с 1,3-дихлорбутеном-2. На основании этого был разработан доступный метод синтеза высокоактивного гербицида γ -хлоркротилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты („кротилина“), его аналогов и γ -хлоркротиловых эфиров различных алифатических и ароматических кислот [1].

Проведенные в этом направлении дальнейшие работы, преследовавшие цель испытания каталитических свойств других оснований, показали, что реакция образования перечисленных эфиров катализируется также в присутствии следов гексаметилентетрамина.

Данное обстоятельство до некоторой степени упрощает синтез γ -хлоркротиловых эфиров карбоновых кислот, так как гексаметилентетрамин доступнее и дешевле пиридина. Ввиду этого при разработке технологии получения „кротилина“ и изготовлении его опытной партии вместо пиридина в качестве катализатора был применен гексаметилентетрамин. Благодаря этому способ получения гербицида стал для производства вполне приемлемым.

В настоящем сообщении приведены также результаты изучения каталитического действия органических оснований на этерификацию солей карбоновых кислот посредством галоидопроизводных, построенных по типу 1,3-дихлорбутена-2, т. е. содержащих хлорметильную группу по соседству с двойной связью.

В качестве таких галоидопроизводных были использованы хлористый и бромистый аллилы, этиловый эфир хлоруксусной кислоты, хлористые бензил, анизил и алкиловые эфиры 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты.

Как можно было ожидать, большинство этих соединений, подобно 1,3-дихлорбутену-2, легко реагируют с натриевыми солями карбоновых кислот лишь в присутствии пиридина, а также гексаметилентетрамина, причем ожидаемые в результате этой реакции эфиры с удовлетворительными выходами (в среднем 60—70% теории) могут быть получены в среде толуола и при небольшом избытке галоидопроизводного.

В этих же условиях без применения катализатора соли карбоновых кислот или не реагируют с галоидопроизводными, или образуют соответствующие эфиры с низкими выходами (см. таблицу 1).

Таблица 1

Каталитическое действие пиридина на образование сложных эфиров из 0.1 моля натриевой соли кислоты в среде 15 мл толуола

Соли карбоновых кислот	Хлорпроизводные	Количество		Нагревание		Выходы эфиров %
		галоидо-производного в молях	пиридина в г	температура в °С	продолжительность в часах	
уксусной	<chem>ClCH2-C6H5</chem>	0.13	0.5	130—135	5	64,9
.	.	0.13	—	130—135	5	36
бензойной	<chem>ClCH2-COOC2H5</chem>	0.15	1.5	130—135	4	71,4
.	.	0.15	—	130—135	4	—
.	<chem>ClCH2-C6H4-COOC2H5</chem>	0.13	0.5	145—150	3	72,1
.	.	0.13	—	145—150	3	3,7
фуран-2-карбоновой	<chem>ClCH2-furan-COOC2H5</chem>	0.13	0.5	145—150	2	79
.	<chem>ClCH2-furan-COOCCH3</chem>	0.13	—	145—150	2	—

Было установлено, что на выходы эфиров и скорость их образования влияет также природа реагирующих веществ. Так, 1,3-дихлорбутен-2, хлорметильные производные алкиловых эфиров фуран-2-карбоновой кислоты, бензил- и анизилхлориды реагируют с солями карбоновых кислот сравнительно легче, чем этиловый эфир хлоруксусной кислоты. Поэтому при синтезе этиловых эфиров ацилгликолевых кислот потребовалось увеличить количество катализатора.

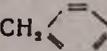
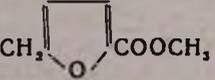
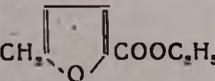
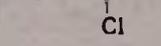
Несмотря на содержание подвижного атома хлора, хлористый аллил с солями карбоновых кислот (бензойной и фуран-2-карбоновой) не реагирует. В аналогичных условиях бромистый аллил взаимодействует с бензоатом натрия и образует ожидаемый эфир.

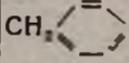
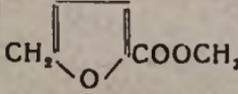
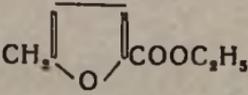
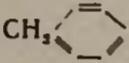
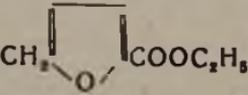
По ряду солей карбоновых кислот труднее всего превращается в эфир ацетат натрия, а легче—соответствующий фураат. Соли остальных кислот занимают промежуточное положение. Оптимальные условия образования полученных соединений и характеризующие их некоторые физико-химические константы приведены в таблице 2.

Экспериментальная часть

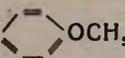
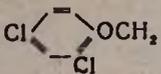
Получение технического γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д. Смесь 300 г технической натриевой соли 2,4-Д, содержащей 65% кислоты

Сложные эфиры RCOOR', полученные из 0,1 моля натриевой соли карбоновой кислоты в среде толуола

R	R'	Количество			T, в °C	Нагревание в часах	T. кип. в °C	Давление в мм	Выход в %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Примечание	
		галлопропан- водного в молях	катализатора									найдено	вычислено		
			пирри- дина	гексаме- тилен- тетр- амина											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	0,13	—	1	130—135	6	66—68	3	54,5	1,4162	1,0938	33,53	33,22	1	
	.	0,15	0,5	—	130—135	5	66—68	3	44,5	—	—	—	—		
	.		0,13	0,5	—	130—135	5	77—80	2	64,9	1,5057	1,0561	41,23	41,81	2
	.		0,13	0,5	—	145—150	5	111—112	1	74,1	1,5190	1,1101	48,05	47,07	3
	.		0,13	—	1	130—135	3	138—140	2	64,1	1,4960	1,2241	47,57	45,60	4
.		0,13	1,5	—	145—150	1,5	141—142	2	71,4	1,4920	1,1838	51,98	50,19	5	
C ₆ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	0,15	—	1,5	130—135	4,5	97—99	3	50,6	1,5182	1,0563	46,54	45,97	6	
	CH ₂ CH=CCH ₃	0,13	0,5	—	130—135	4	143—144	2	73	—	—	—	—	7	
		0,15	1,5	—	130—135	4	137	2	71,2	1,5040	1,1611	53,07	52,70	8	

1	2	3	4	5
C_5H_5		0,13	0,5	—
.		0,13	0,5	—
.		0,13	—	1
.		0,13	0,5	—
	$CH_2COOC_2H_5$	0,15	1,5	—
.	$CH_2CH=CCH_3$ Cl	0,13	1	—
.	.	0,13	—	0,5
.		0,13	0,5	—
.		0,13	0,5	—

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
145—150	3	161—162	2	72.1	1.5680	1.1163	62.17	61.30	9
145—150	3	183—185	1	71.6	1.5710	1.1498	67.50	67.56	10
130—135	3	195—196 (г. пл. 69)	2	65	—	—	—	—	11
145—150	3.5	193—195	2	67.5	1.5451	1.2090	71.92	69.68	12
145—150	2	134—135	2	60	1.4858	1.2158	46.77	45.58	13
130—135	1.5	125	3	67.5	1.5160	1.3707	46.60	46.15	14
130—135	6	125	3	60.5	—	—	—	—	
145—150	3	155—156	2	72.3	1.5540	1.1717	55.04	54.18	15
145—150	2	188	2	79	1.5332	1.2508	64.53	61.56	16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	0,13	0,5	—	145—150	3,5	182—183	2	69,1	1,5595	1,1473	68,22	67,56	17
	.	0,13	0,5	—	145—150	3	203—205 (т. пл. 45—46)	1	63	—	—	—	—	18
.	<chem>CC1=CC=C(C1)OC</chem>	0,13	0,5	—	145—150	1,5	223—224 (т. пл. 80)	1	65	—	—	—	—	19
.	<chem>CC1=CC=C(C1)C(Cl)=C</chem>	0,13	—	1	145—150	3,5	186—188	1	70,6	—	—	—	—	20

Примечания: По литературным данным, для 1—т. кип. 52°/12 мм; n_D^{20} 1,40292; d_4^{20} 0,9701 [2]; 2—т. кип. 92,5—93°/10 мм; n_D^{20} 1,5242; d_4^{21} 1,0400 [3]; 3—т. кип. 137—139°/12 мм; n_D^{15} 1,515; d_4^{15} 1,1150 [4]; 4—в лит. не описан, найдено %: С 54,53; Н 4,91; вычислено %: С 54,54; Н 5,05; 5—в лит. не описан, найдено %: С 56,54; Н 5,65; вычислено %: С 56,60; Н 5,66; 6—т. кип. 242°; d_{25}^{25} 1,0511 [5]; 7—описан нами [1]; 8—т. кип. 277—279°; $d_{20,4}^{20,4}$ 1,1509 [6]; 9—т. кип. 323—324°; $n_D^{21,5}$ 1,5685; d_4^{19} 1,1224 [7]; 10—т. кип. 207—208°/12 мм; 11—в лит. не описан, найдено %: С 64,30; Н 5,18; вычислено %: С 64,61; Н 4,61; 12—в лит. не описан, найдено %: С 65,56; Н 5,24; вычислено %: С 65,69; Н 5,10; 13—в лит. не описан, найдено %: С 54,87; Н 5,31; вычислено %: С 54,54; Н 5,05; 14—в лит. не описан, найдено %: С 17,71; 17,68; вычислено %: С 17,70; 15—т. кип. 173—175°/3 мм; n_D^{25} 1,5513 [8]; 16—в лит. не описан, найдено %: С 58,91; Н 4,70; вычислено %: С 59,09; Н 4,90; 17—в лит. не описан, найдено %: С 74,55; Н 5,95; вычислено %: С 74,79; Н 5,78; 18—Вагнер и сотрудники [9] для бензильного эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты указывают т. пл. 156°С, что не соответствует действительности. Повторение синтеза предложенным этими авторами способом—действием хлорангидрида кислоты на бензильный спирт—дало идентичный с синтезированным нами эфиром продукт; 19—в лит. не описан, найдено %: С 21,24; 21,16; вычислено %: С 20,82; 20—описан нами [1].

по экстракции, 360 г сырого 1,3-дихлорбутена-2 и 1,65 г продажного гексаметилентетрамина при перемешивании нагревают на масляной бане при 130—135°C в течение 5—6 часов. По окончании реакции смесь отфильтровывают от выпавшего хлористого натрия и избыток дихлорбутена удаляют в слабом вакууме. Остаток — темно-бурая густая жидкость весом 300—330 г — представляет собою технический γ -хлоркротиловый эфир 2,4-Д, вполне пригодный для борьбы с сорной растительностью в посевах зерновых культур. По данным анализа, он обычно имеет следующий состав:

эфира—72—75%; дихлорбутена—0,6—1,2%; свободной кислоты—0,5—1%.

Получение сложных эфиров карбоновых кислот в среде толуола. Смесь 0,1 моля натриевой соли кислоты, 0,13—0,15 молей галоидопроизводного, 0,5—1,5 г катализатора и 15 мл толуола при перемешивании нагревают на масляной бане. Соотношение реагирующих веществ, количество катализатора, температура бани и продолжительность нагревания в каждом отдельном случае приведены в таблице 2.

По окончании реакции к смеси прибавляют 60—100 мл эфира и 50 мл воды, эфирный слой 1—2 раза промывают маленькими порциями 1%-ного раствора едкого натра, затем водой и высушивают над прокаленным хлористым кальцием. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме.

В ы в о д ы

Показано, что при синтезе γ -хлоркротилового эфира 2,4-Д, а также других γ -хлоркротиловых эфиров вместо пиридина в качестве катализатора успешно может быть применен гексаметилентетрамин.

Одновременно установлено, что реакция образования других сложных эфиров путем взаимодействия натриевых солей карбоновых кислот с галоидопроизводными, содержащими хлорметильную группу по соседству с двойной связью, также ускоряется в присутствии следов пиридина и гексаметилентетрамина.

Разработанный на основании этого метод получения сложных эфиров является вполне доступным и поэтому может иметь препаративное значение.

Из числа полученных соединений γ -хлоркротиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты, этиловый эфир фурурилгликолевой кислоты, 4-метоксибензиловый эфир 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и алкиловые эфиры 5-ацилосиметилфуран-2-карбоновых кислот описываются впервые.

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չախրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀԵՐԲԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում IV. էսթերների զոլացման վրա օրգանական հիմքերի կատալիտիկ ազդեցության նարցի շուրջը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է արված, որ 2,4-դիքլորֆենօքսիքացալսաթթվի γ -քլորկրոտիլալին էսթերի [1], ինչպես նաև ալլ թթուների γ -քլորկրոտիլալին էսթերների [2, 3] սինթեզի ժամանակ պիրիդինի փոխարեն որպես կատալիզատոր կարելի է հաջողությամբ օգտագործել հեքսամեթիլենտետրամինը:

Միաժամանակ հաստատված է, որ կրկնակի կապին հարևան քլորմեթիլալին խումբ պարունակող հալոգենածանցյալների (հատկապես քլորքացալսաթթվի էթիլէսթերի, բենզիլ- և անիզիլքլորիդների ու 5-քլորմեթիլֆուրան-2-կարբոնական թթվի ալկիլէսթերների) և կարբոնական թթուների նոտրիումական աղերի փոխազդեցությամբ համապատասխան էսթերների առաջացման ուղիքի նույնպես արագանում է պիրիդինի, ինչպես նաև հեքսամեթիլենտետրամինի ներկալուծված (տես. աղյուսակ 1): Մշակված է էսթերների ստացման միանգամալ մատչելի պրեպարատիվ մեթոդ:

Ստացված միացությունների գոլացման օպտիմալ պայմանները, ինչպես նաև նրանց բնութագրող մի քանի ֆիզիկաքիմիական հաստատունները բերված են 2 աղյուսակում:

Ստացված էսթերներից ֆուրան-2-կարբոնաթթվի γ -քլորկրոտիլալին էսթերը, ֆուրիլալիլալի էթիլալին էսթերը, ֆենօքսիքացալսաթթվի բենզիլալին էսթերը, 2,4-դիքլորֆենօքսիքացալսաթթվի 4-մեթօքսիբենզիլալին էսթերը և 5-ացիլօքսիմեթիլֆուրան-2-կարբոնական թթուների ալկիլալին էսթերները նկարագրվում են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

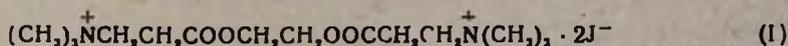
1. В. В. Довлатян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 125, 201 (1959); В. В. Довлатян, Т. О. Чахрян, там же 12, 277 (1959).
2. T. Curtius, J. pr. Ch. (2) 85, 168 (1917).
3. A. Hesse, O. Zeitschel, J. pr. Ch. (2) 64, 256 (1901); Gladstone, J. Chem. Soc. 45, 246 (1884).
4. M. Tiffeneau, Führer, Bull. Soc. Chim. (4) 15, 169 (1914); G. Vavon, Ann. Chim. (9) 1, 158 (1914).
5. Schiff, Pharm. Chem. 1, 387 (1887).
6. J. Wislicenus, Andrejew, Lieb. Ann. 133, 284 (1855).
7. L. Claisen, Ber. 29, 649 (1896); Cotton, Mouton, Ann. Chim. (10) 28, 218 (1913).
8. E. Elle, R. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 74, 547 (1952).
9. Ch. Wagner, Ch. Hamner, H. Sell, J. Am. Chem. Soc. 75, 4861 (1953).

А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян и О. Е. Гаспарян

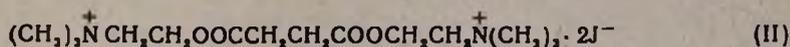
Некоторые гликолевые эфиры диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот

Итальянские исследователи Фуско, Полаццо, Чиварелли и Бове [1], углубляя свои исследования в области мышечных релаксантов, на основе структуры диацетилхолинов синтезировали четвертичные аммониевые соли этилен- и бутиленгликолевых эфиров диалкиламиноуксусных и пропионовых кислот.

Подробные исследования фармакологических свойств этих соединений показали, что дийодметилат этиленгликолевого эфира диметиламинопропионовой кислоты (I), являющийся изомером дийодметилата диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты (II, дитилина),



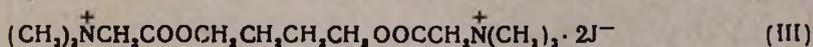
обладает гораздо более сильными курарными свойствами, чем дитилин



и природный алкалоид d-тубокурарин:

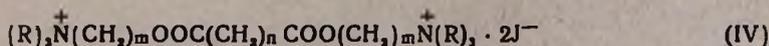
Эти данные, на первый взгляд, подкрепляют старое представление о расстоянии между двумя четвертичными аммониевыми группами, необходимом для обеспечения курарного действия (13—15 Å).

Однако если с этих позиций рассмотреть структуру абсолютно неактивного соединения—дийодметилата бутиленгликолевого эфира диметиламиноуксусной кислоты (III), который является не только

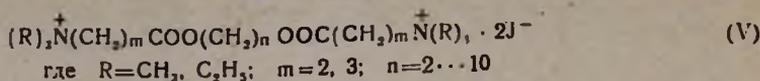


изомером первых двух структур, но и равным по числу звеньев между двумя четвертичными азотами,—то положение вещей сразу изменится. Становится очевидным, что дело здесь не в расстоянии между двумя четвертичными азотами, а в общем удачном сочетании отдельных групп в конечной структуре.

С целью более подробного изучения вопроса и установления зависимости свойств от перестановки сложноэфирных групп у производных двусосновных карбоновых кислот (IV)—гомологов дитилина—из кислотной части к аминоалкиловым остаткам



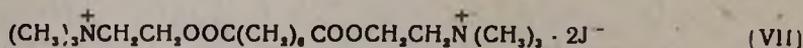
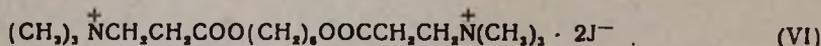
мы предприняли синтез гликолевых эфиров диалкиламиноалкилкарбоновых кислот следующего строения:



Синтез этих соединений нами осуществлен известным способом [1]—конденсацией соответствующих диалкиламинов с гликолевыми эфирами монохлоруксусной и β -хлор- или β -бромпропионовых кислот, которые в свою очередь получались взаимодействием соответствующих гликолей и хлорангидридов хлоруксусной и хлорпропионовой или бромпропионовой кислот. Необходимые для синтеза гликоли в большинстве своем были получены восстановлением этиловых эфиров соответствующих дикарбоновых кислот алюмогидридом лития или с помощью металлического натрия в абсолютном спирте.

Все полученные эфиры аминокислот маслообразные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. Для фармакологических исследований были получены четвертичные аммониевые соли—йодметилаты и йодэтилаты, большинство которых хорошо кристаллизуется и хорошо растворяется в воде.

Данные предварительных фармакологических исследований* показали, что наиболее активным соединением в ряду йодметилатов алкиленгликолевых эфиров диметиламинопропионовой кислоты является дийодметилат гександиолового эфира диметиламинопропионовой кислоты (VI), который в дозе 0,01 мг/кг вызывает полное сокращение икроножной мышцы кошки в течение 30—40 минут при сохранении естественного дыхания. Это обстоятельство говорит о том, что существующее мнение об оптимальном расстоянии между двумя четвертичными азотами (13—15 Å) не является постоянно действующим фактором в данном ряду соединений. Очевидно, большое значение имеет также расстояние между четвертичными аммониевыми группами и карбонилами эфиробразующих групп. В данном случае соединение VI—изомер коркония (VII)—превышает все известные препараты этого ряда как активностью, так и длительностью курареподобного действия:



Элементарный анализ полученных соединений произведен в аналитическом отделе нашего института Тонакян и Мегроян. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблицах.

Экспериментальная часть

β -Хлорпропионат гексаметиленгликоля-1,6. К 27 г хлорангидрида β -хлорпропионовой кислоты было прибавлено постепенно 11 г

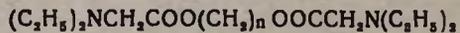
* Исследования проведены в фармакологическом отделе нашего института Г. А. Медниконом.

Таблица 1



n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		А н а л и з в %						Т. пл. йодметилатов в °С
						вычислено	найдено	С		Н		N		
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
3	50,0	140—142	1	1,0381	1,4460	64,186	63,262	53,65	53,53	8,94	8,99	11,38	11,06	195—197
4*	56,6	135—137	0,5	0,9983	1,4315	68,804	67,568	55,55	55,54	9,23	9,48	10,97	10,76	135—137
5	58,4	142—143	1	1,0107	1,4510	73,42	73,09	56,93	57,21	9,48	9,60	10,21	9,94	171—172
6	57,1	175—177	2	1,0017	1,4505	78,040	77,442	58,33	58,43	9,72	10,00	9,69	9,72	197—198
7	71,4	200—201	5	0,9898	1,4480	82,648	81,788	59,60	59,90	9,93	10,20	9,27	9,28	—
8	76,1	181—182	1	0,9809	1,4490	87,276	86,525	60,75	60,93	10,12	10,44	8,86	8,87	151—152
9	76,1	193—194	2	0,9415	1,4350	91,894	91,587	61,81	61,61	10,30	10,60	8,46	8,55	—
10	85,7	205—206	2	0,9758	1,4355	94,512	92,810	62,79	62,79	10,46	10,60	8,28	8,14	—

* Получены для сравнительной фармакологической оценки (см. [1]).



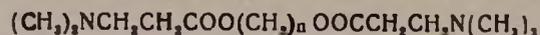
n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		C
						вычислено	найдено	
2*	33,8	143—145	1	1,0091	1,4492	78,04	76,68	58,33
3	30,7	145—146	1	0,9949	1,4498	81,65	82,65	59,23
4*	54,0	185—187	3	0,9955	1,4520	87,276	85,422	60,72
5	70,6	165—167	1	0,9845	1,4550	91,99	91,07	61,81
6	79,3	205—207	3	0,9778	1,4498	96,512	94,639	62,79
7	60,0	214—215	4	0,9660	1,4510	101,130	99,929	63,68
8	61,2	198—200	1	0,9558	1,4522	105,748	105,185	64,51
9	62,2	205—207	2	0,9700	1,4400	105,029	110,366	65,31
10	32,7	196—198	1	0,9574	1,4400	110,984	110,272	66,00

* Получены для сравнительной фармакологической оценки (см. [1]).

Таблица 2

А н а л и з в %				
		Н		Н
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
58,32	9,86	10,09	10,00	9,86
59,68	9,93	9,99	9,27	8,68
60,62	10,12	9,78	8,36	8,86
61,62	10,30	10,37	8,48	8,68
62,85	10,46	10,56	8,43	8,13
63,82	10,61	10,84	7,82	7,63
64,19	10,75	10,44	7,52	7,27
65,22	10,88	10,82	7,25	7,20
66,19	11,00	11,08	7,00	7,28

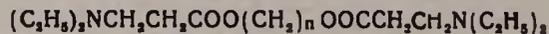
Таблица 3



n	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		А н а л и з и %						Т. пл. водметилатов в °С
								С		Н		N		
						вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
2*	56,6	138—140	2	1,0081	1,4320	68,804	66,978	55,38	55,05	9,23	9,82	10,76	10,85	—
3	64,8	155—157	1	1,0018	1,4480	73,422	73,317	56,93	56,64	9,42	9,48	10,00	10,36	164—165
4*	80,1	165—167	2	0,9955	1,4350	78,040	76,357	58,33	58,38	9,72	9,92	9,72	9,94	169—170
5	68,5	165—167	1	0,9850	1,4522	82,65	82,85	59,60	59,29	9,93	9,93	9,26	9,29	125—126
6	63,1	165—167	0,5	0,9802	1,4370	87,276	84,576	61,07	61,04	10,12	9,89	8,85	8,91	165—166
7	70,4	183—185	1	0,9725	1,4505	91,894	91,406	61,81	62,07	10,30	10,22	8,48	8,29	121—122
8	52,6	185—186	1	0,9517	1,4532	96,512	95,274	62,79	63,01	10,46	10,04	8,13	7,86	—
9	38,4	183—184	0,5	0,9534	1,4400	101,130	98,907	63,68	63,45	10,61	10,37	7,82	6,96	—
10	33,6	190—191	0,5	0,9589	1,4562	105,748	105,649	64,51	64,60	10,75	10,68	7,52	7,46	—

* Получены для сравнительной фармакологической оценки (см. [1]).

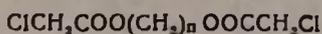
Таблица 4



п	Выход в %	Т. кпп. в °С	Давление в мм	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰	MRD		А н а л и з в %						Т. пл. подметилатов в °С
						вычислено	найдено	С		Н		N		
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	
2*	43,9	165—167	2	0,9847	1,4492	87,27	86,22	60,75	60,51	10,12	10,36	8,86	8,95	108—109
3	49,0	165—167	1	0,9802	1,4502	91,89	90,63	61,81	61,91	10,30	10,33	8,48	8,61	132—134
4*	47,6	168—170	1	0,9779	1,4380	96,51	92,47	62,79	62,58	10,46	10,26	8,13	8,40	—
5	52,0	169—172	1	0,9656	1,4520	101,13	100,16	63,69	63,88	10,61	10,36	7,82	7,54	—
6	54,0	195—197	3	0,9639	1,4400	105,74	101,85	64,51	64,41	10,77	10,74	7,79	7,36	—
7	63,2	185—187	1	0,9667	1,4540	110,366	109,418	65,28	65,05	10,88	10,73	7,21	7,36	121—122
8	68,8	215—216	3	0,9524	1,4528	114,984	113,63	66,00	66,20	11,00	11,20	7,00	7,11	—
9	41,6	198—200	1	0,9640	1,4546	119,60	116,603	66,66	66,76	11,11	10,40	6,76	6,45	—
10	33,3	203—205	1	0,9507	1,4550	124,22	122,30	67,28	67,32	11,21	11,44	6,54	6,79	—

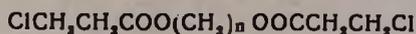
* Получены для сравнительной фармакологической оценки (см. [1]).

Таблица 5



п	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	Анализ Cl в %	
				вычислено	найдено
2	55,0	153—155	6	33,04	33,03
3	54,0	145—148	1	31,00	31,11
4	61,0	Темп. пл. 76—77	—	—	—
5	85,0	186—187	5	27,62	27,64
6	58,1	195—196	6	26,20	26,31
7	83,6	145—148	1	24,90	25,36
8	68,6	180—181	1	23,74	23,22
9	89,4	190—193	2	22,65	22,68
10	78,3	208—210	2	21,40	21,63

Таблица 6



п	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	Анализ Cl в %	
				вычислено	найдено
2	34,0	160—162	10	29,21	29,24
3	44,2	174—176	0,5	27,62	28,03
4	79,6	174—176	2	26,19	26,14
5	65,6	175—177	1	24,98	25,02
6	73,7	180—181	2	23,74	23,85
7	67,5	188—190	2	22,78	22,34
8	61	192—194	1	21,71	22,01
9	76,3	193—195	0,5	20,82	20,35
10	81,9	218—219	2	20,00	20,01

гександиола-1,6. Смесь оставлялась на ночь, нагревалась при 80—100° в течение 6 часов и затем подвергалась фракционированию; температура кипения β-хлорпропионата гексаметиленгликоля 180—181°/1 мм, выход 20,5 г или 73,7% от теории.

β-Диметиламинопропионат гександиола-1,6. Смесь 10 г β-хлорпропионата гександиола-1,6 и 100 мл 15%-ного бензольного раствора диметиламина после оставления на ночь нагревалась при 80—90° в течение 12 часов. Продукт реакции обрабатывался водным раствором карбоната калия, экстрагировался бензолом. Бензольный экстракт высушивался сульфатом натрия, и после отгонки растворителя остаток

перегонялся в вакууме. Температура кипения $165-167^{\circ}/1$ мм, выход 6,5 г или 63,1% от теории.

β -Диэтиламиноацетат гександиола-1,6. Смесь 10 г монохлор-ацетата гександиола-1,6 и 20 г диэтиламина нагревалась при $80-100^{\circ}$ в течение 18 часов. После обработки, высушивания и отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме; температура кипения $185-187^{\circ}/3$ мм, выход 7 г или 54% от теории.

В ы в о д ы

1. Взаимодействием диметил- и диэтиламинов с гликолевыми эфирами монохлоруксусной и β -хлор- или β -бромпропионовых кислот были получены 28 неописанных в литературе гликолевых эфиров диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот.

2. С целью сравнительной фармакологической оценки были получены известные в литературе этилен- и бутиленгликолевые эфиры диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот.

3. Данные предварительных фармакологических исследований говорят о том, что среди полученных аминоэфиров наиболее активным соединением курареподобного действия является дийодметилат гександиолового эфира диметиламинопропионовой кислоты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 VIII 1959

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Ն. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ և Օ. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԲԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ԵՎ β -ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻՈՆԱԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳԼԻԿՈԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԸ

Ա մ փ ն փ ու մ

Իտալական գիտնականներ Ֆուսկոն, Պուլցցոն, Չիավարելլին ու Բովեն սինթեզել են դիալկիլամինաքացախաթթվի և β -դիալկիլամինապրոպիոնաթթվի էթիլեն- ու բուտիլենգլիկոլների էսթերները և ուսումնասիրել են նրանց չորրորդալին ամոնիումալին աղերի ֆարմակոլոգիական ազդեցությունը: Նրանց ստացած տվյալների համաձայն դիալկիլների իզոմեր β -դիմեթիլամինապրոպիոնաթթվի և էթիլենգլիկոլի էսթերի դիլոդմեթիլատը իր կուրարենման հատկությամբ գերազանցում է ինչպես դիտիլինին, այնպես էլ բնական ալկալոիդ տոբոլուրարինին, իսկ առավելագույն կուրարենման ազդեցության անհրաժեշտ պարման է հանդիսանում երկու չորրորդալին ամոնիակալին խմբերի որոշակի հեռավորությունը ($13-15 \text{ \AA}$):

Սակայն դիմեթիլամինաքացախաթթվի բուտիլենգլիկոլի էսթերի դիլոդմեթիլատը, որն առաջին երկու կառուցվածքն (I, II) ունեցող միացությունների իզոմերն է, բոլորովին զուրկ է այդ հատկություններից:

Նպատակ ունենալով այս հարցի ավելի մանրամասն ուսումնասիրութիւնը, ինչպես նաև կառուցվածքի և ազդեցութեան կապը՝ կախված դիտելիների անալոգ ամինաէսթերների էսթերային խմբի տեղադրասովորումից, մենք սինթեզել ենք ամինաէսթրոնների (V) ընդհանուր ֆորմուլային համապատասխանող գլիկոլային էսթերները գրականութեան մեջ հայտնի մեթոդներով [1]:

Նախնական ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնների տվյալներով ամենաակտիվ կուրարենման միացութիւնն այս շարքում 3-դիմեթիլամինապրոպիլոնաէթիլի և 1,6-հեքսամեթիլենգլիկոլի էսթերի դիլոգմեթիլաան է:

Մանրամասն ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրութիւնների տվյալները կհաղորդվեն առանձին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

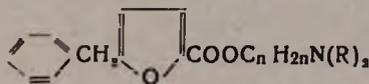
1. R. Fusco, G. Polazzo, S. Chiavarelli, D. Boust, *Gazz.* 78, 836 (1949) [C.A. 44, 1031c].

А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян и Э. А. Маркарян

Исследования в области производных фурана

Сообщение XXIII. Некоторые аминоэферы 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот

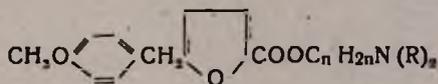
Систематические поиски гипотензивных средств в ряду аминоэфиров фуран-2-карбоновой кислоты привели к синтезу производных 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты [1],



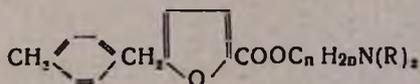
которые обладали способностью понижать кровяное давление у наркотизированных кошек в пределах 30—60% против исходной высоты в зависимости от состава и строения аминоспиртов.

Дальнейшее расширение этих исследований мы решили направить в сторону изменения кислотной части аминоэфиров. В частности, представлялось интересным включить в бензильный радикал метоксильную группу, которая приблизила бы строение этого остатка к аналогичным остаткам, встречающимся в структуре природных алкалоидов. Из них следует отметить папаверин, применяемый до настоящего времени в клинической медицине в комбинации с рядом других лекарственных веществ в качестве гипотензивного средства.

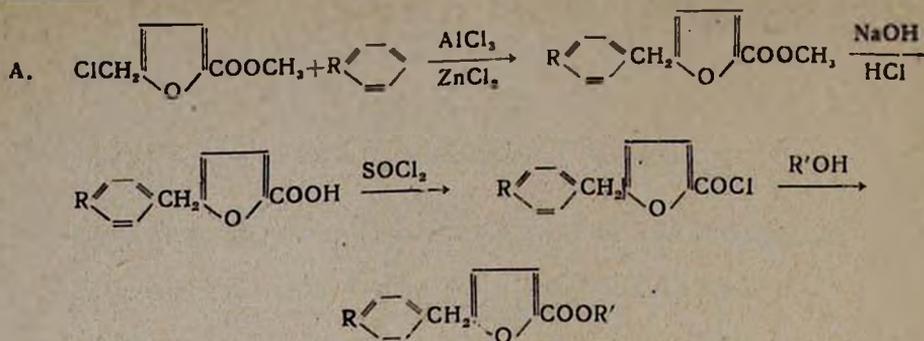
Таким образом, мы наметили синтез и исследование аминоэфиров 5-(*n*-метоксибензил)фуран-2-карбоновой кислоты:



С целью выяснения влияния фенолоэфирного кислорода на гипотензивные свойства были получены также соответствующие аминоэферы 5-(*n*-метилбензил)фуран-2-карбоновой кислоты:



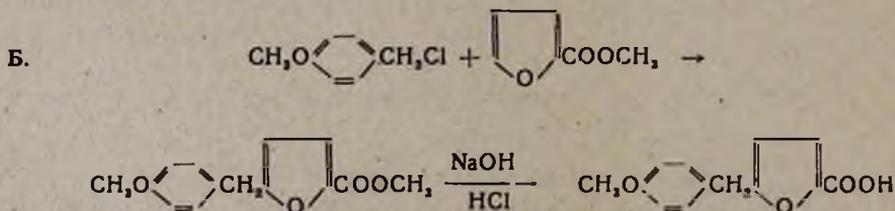
Синтез указанных групп соединений был осуществлен по следующей схеме:



В качестве катализаторов были использованы безводный хлористый алюминий и хлористый цинк. В ряду бензол [1], толуол и анизол наблюдается понижение количества катализатора, требуемого для проведения реакции, а также возможность применения более мягкодействующего катализатора—хлористого цинка.

В качестве реакционной среды применялись как избытки реагентов (толуол, анизол), так и сероуглерод, петролейный эфир. Лучшие результаты были достигнуты при применении сероуглерода.

Омыление метилового эфира 5-(*n*-метоксибензил)фуран-2-карбоновой кислоты до соответствующей кислоты давало вещество с растянутой точкой плавления. Перекристаллизация сырого продукта из смеси бензол-петролейный эфир снижала выход до 45%, но давала четкую температуру плавления 124—125°. Ввиду возможности образования при конденсации анизола с хлорпродуктом орто- и пара-изомеров возникла необходимость установить строение полученной кислоты. Для этого 5-(*n*-метоксибензил)фуран-2-карбоновая кислота была синтезирована еще по методу Б, исключая возможность образования ортоизомера:



Омыление эфира, полученного путем взаимодействия *n*-хлорметилметоксибензола с метиловым эфиром фуран-2-карбоновой кислоты, давало кислоту с т. пл. 124—125°. Смешанная проба не давала депрессии. В среде сероуглерода применение катализатора, хлористого цинка, позволило повысить выход до 50% теорети.

Синтезированные кислоты переводились при помощи хлористого тионила в хлорангидриды и затем вводились в реакцию в среде абсолютного бензола с соответствующими аминспиртами. В результате

было получено 24 аминокэфира и 72 растворимые в воде соли: хлоргидраты, йодметилаты, йодэтилаты, которые в большинстве представляют собой кристаллические продукты. Остальные, не кристаллизующиеся соли получены в водных растворах.

Некоторые физико-химические свойства полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Элементарные анализы произведены сотрудниками аналитического отдела Тонакэяни и Аракелян.

Фармакологические данные этой группы веществ будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

5-(п-Метилбензил)фуран-2-карбоновая кислота синтезирована по ранее описанному методу [2]. Выход 83,3% теории, т. пл. 110—112°.

Хлорангидрид 5-(п-метилбензил)фуран-2-карбоновой кислоты. К 43,2 г (0,2 моля) 5-(п-метилбензил)фуран-2-карбоновой кислоты, растворенным в 100 мл абсолютного бензола, приливают раствор 29,7 г (0,25 моля) хлористого тионила в 50 мл абсолютного бензола. Смесь кипятят на водяной бане в течение 4 часов, отгоняют избыток хлористого тионила, бензол и остаток перегоняют в вакууме, собирая вещество, кипящее при 154°/2 мм. Выход 40,0 г или 85,4% теории.

d_4^{20} 1,2076; p_D^{20} 1,5700. MR_D найдено 63,75; вычислено 62,38.

Найдено %: Cl 15,41

$C_{13}H_{11}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 15,10.

5-(п-Метоксибензил)фуран-2-карбоновая кислота. Способ А. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой, помещают 17,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты и 54 г анизола. При перемешивании в течение часа в колбу вносят 6,8 г (0,05 моля) безводного хлористого цинка. Перемешивание продолжают еще 2 часа, а затем при нагревании на водяной бане и температуре смеси не выше 70—75° еще 2—2,5 часа. По охлаждении вносят в реакционную колбу 8—10 г льда и приливают 10—15 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Отделив слой анизола, промывают его водой и, присоединив промывную воду к водному раствору, 2—3 раза экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты высушивают над прокаленным серноокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Отделив избыток анизола, собирают продукт, кипящий при 178—180°/3 мм. Выход 20,5 г или 83,2% теории; d_4^{20} 1,1833; p_D^{20} 1,5610. MR_D найдено 67,38; вычислено 65,06.

Найдено %: С 68,37; Н 5,97

$C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 68,28; Н 5,73.

24,6 г (0,1 моля) метилового эфира 5-(*n*-метоксибензил)фуран-2-карбоновой кислоты омыляют 70 мл 10%-ного раствора едкого натра. Кислоту осаждают разбавленной (1:1) соляной кислотой, отсасывают и промывают на фильтре водой.

Высушенный на воздухе сырой продукт весит 21,0 г и плавится при 90—100°. Перекристаллизацией из смеси бензол-петролейный эфир (1:2) получают 10,5 г чистого продукта с т. пл. 124—125°, что составляет 45,6% теории.

Найдено %: С 67,48; Н 5,26
 $C_{13}H_{12}O_4$. Вычислено %: С 67,23; Н 5,20.

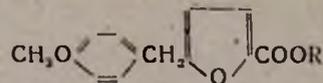
Способ Б. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещают 44,1 г (0,35 моля) метилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты в 50 мл сероуглерода и 3,4 г (0,025 моля) хлористого цинка. Охладив содержимое колбы до 0°, приливают при перемешивании 10 мл смеси, состоящей из 15,6 г (0,1 моля) *n*-хлорметиланизола [3] и 50 мл сероуглерода. По истечении 15 минут, когда начинается реакция, что наблюдается по выделению хлористого водорода и окрашиванию смеси, из капельной воронки по каплям в течение часа приливают остальное количество смеси. При этом температура не должна повышаться выше 2°. По окончании оставляют смесь при 0—2° полчаса, затем дают температуре подняться до комнатной, оставляют стоять еще полчаса и обрабатывают указанным в способе А образом. Продукт реакции перегоняется при 176—178°/3 мм. Выход 12,5 г или 50,8% теории; d_4^{20} 1,5588; n_D^{20} 1,1704. M_{RD} найдено 67,90; вычислено 65,05.

Найдено %: С 68,31; Н 5,95
 $C_{14}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 68,28; Н 5,73.

Для омыления метилового эфира 5-(*n*-метоксибензил)фуран-2-карбоновой кислоты помещают в круглодонную колбу 24,6 г (0,1 моля) вещества и 80 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревают на водяной бане в течение часа, дают охладиться до комнатной температуры и обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Сырой продукт весит 21,0 г и плавится при 119—121°. После перекристаллизации из смеси бензол-петролейный эфир (1:2) получают 19,1 г чистой кислоты (т. пл. 124—125°), что составляет 82,3% теории.

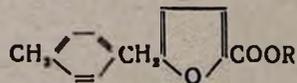
Найдено %: С 67,35; *n* 4,96
 $C_{13}H_{12}O_4$. Вычислено %: С 67,23; *n* 5,20.

Хлорангидрид 5-(n-метоксибензил)фуран-2-карбоновой кислоты получают так же, как хлорангидрид 5-(*n*-метилбензил)фуран-2-карбоновой кислоты. В реакцию берут 46,4 г (0,2 моля) кислоты, 29,7 г



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ в %						Г. ил. солей в °С		
						вычис- лено	найдено	С		Н		N		хлор- гидратов	подме- тилатов	подэти- латов
								вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	83,5	210—211	2	1,1249	1,5410	82,85	84,74	67,30	67,42	6,96	7,17	4,61	4,77	151—153	128—130	118—120
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	84,0	212—214	2	1,0925	1,5330	92,08	94,14	68,85	68,65	7,60	7,68	4,22	4,04	113—114	131—132	135—136
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	70,5	210—212	2	1,1175	1,5410	87,46	89,24	68,11	68,33	7,30	7,19	4,41	4,18	166—167	135—136	96—98
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	79,8	222—224	2	1,0708	1,5273	96,70	99,21	69,54	69,63	7,85	8,01	4,05	4,31	—	163—165	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$	75,6	206—208	1	1,0833	1,5290	92,08	94,34	68,85	68,96	7,60	7,80	4,22	4,26	111—113	143—144	125—127
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)$	78,9	216—218	1	1,0580	1,5240	101,34	103,95	70,18	70,26	8,13	8,25	3,89	4,03	—	127—129	129—130
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)$	70,0	212—214	2	1,0773	1,5245	96,70	98,18	69,54	69,69	7,87	7,65	4,05	4,09	118—120	98—100	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)$	76,6	215—217	2	1,0558	1,5210	105,94	107,71	70,74	70,62	8,36	8,45	3,75	3,68	—	90—92	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	80,6	223—225	1	1,0682	1,5250	96,70	99,09	69,54	69,61	7,87	8,12	4,05	4,19	96—97	91—93	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	71,2	220—222	1	1,0522	1,5195	105,94	107,81	70,74	70,73	8,36	8,54	3,75	3,81	73—75	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	82,0	217—218	2	1,0850	1,5285	100,64	102,37	66,64	66,41	7,83	7,85	7,77	7,86	186—188	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	82,5	226—228	2	1,0432	1,5165	119,11	120,70	68,01	68,22	9,34	9,51	7,21	7,15	—	113—115	79—80

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ в %						Т. пл. солей в °С		
						вычис- лено	найдено	С		Н		N		хлор- гидратов	йодме- тилатов	йодэти- латов
								вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено			
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	80,0	185—187	2	1,0840	1,5240	81,20	81,10	71,05	70,68	7,36	7,47	4,87	4,65	114—115	140—141	130—132
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	84,6	199—200	2	1,0471	1,5100	90,44	90,08	72,35	72,22	7,95	8,12	4,44	4,53	109—110	126—128	136—137
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂	63,4	197—198	2	1,0590	1,5205	85,82	86,59	71,73	72,01	7,69	7,73	4,64	4,32	165—166	145—147	125—127
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂	79,5	204—205	2	1,0501	1,5282	95,06	96,62	72,91	72,75	8,26	8,10	4,25	4,26	97—99	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CHCH ₃	88,5	186—188	2	1,0274	1,5298	90,44	94,75	72,30	72,33	7,98	8,23	4,44	4,34	101—102	154—155	150—151
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CHCH ₃	85,5	203—205	2	1,0389	1,5095	99,68	98,79	73,45	73,21	8,48	8,64	4,08	4,08	—	109—111	100—102
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	85,0	197—200	2	1,0466	1,5115	95,06	94,37	72,91	72,67	8,26	8,31	4,25	4,35	115—116	115—117	108—110
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)	83,6	209—210	2	1,0242	1,5180	104,29	105,70	73,91	73,67	8,74	8,60	3,91	3,74	—	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	85,2	195—196	2	1,0378	1,5238	95,06	96,93	72,91	72,70	8,26	8,12	4,25	4,28	102—103	138—140	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	80,0	202—204	2	1,0234	1,5200	104,29	106,18	73,91	74,00	8,74	8,64	3,91	3,95	—	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CHCH ₂ N(CH ₃) ₂	81,5	213—215	2	1,0445	1,5268	101,22	101,35	69,79	69,65	8,19	7,95	8,13	7,86	—	143—145	134—136
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CHCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	82,0	220—222	2	1,0171	1,5160	110,45	110,61	71,95	72,15	9,05	8,95	6,99	6,86	—	121—123	93—95

(0,25 моля) хлористого тионила, 150 мл абсолютного бензола. Выход 46,0 г или 92% теории; т. кип. 175—178°/2 мм; d_4^{20} 1,2481; n_D^{20} 1,5882. M_{RD} найдено 67,61; вычислено 64,03.

Найдено %: Cl 14,38

$C_{13}H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 14,15.

При стоянии хлорангидрид кристаллизуется и плавится при 52°.

Аминоэфиры. К раствору 0,1 моля хлорангидрида в 70—80 мл абсолютного бензола приливают раствор 0,11 моля аминспирта. Смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов. После охлаждения обрабатывают 10%-ным раствором едкого натра, водой, экстрагируют 2—3 раза эфиром, соединенные экстракты высушивают над прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме.

Хлоргидраты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира при помешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода. Выделившийся осадок отсасывают и тщательно промывают эфиром.

Йодалкилаты аминоэфиров. К эфирному раствору аминоэфира приливают алкилйодид, взятый с избытком. При стоянии выпадает йодалкилат, который отсасывают и тщательно промывают эфиром.

В ы в о д ы

1. Синтезированы неописанные в литературе 5-(*п*-метоксибензил)фуран- и 5-(*п*-метилбензил)фуран-2-карбоновые кислоты.

2. Синтезировано 24 аминоэфира и 72 воднорастворимые соли с целью исследования их гипотензивных свойств.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 X 1959

Ս. Լ. Մճշոյան, Վ. Գ. Ս.Ֆրիկյան և Է. Ս. Մարգարյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIII. 5-Տեղակաված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների

Ա մ փ ն փ ու մ

Ֆուրան-2-կարբոնաթթվի ամինաէսթերների հիպոթենզիվ հատկությունների սխտեմատիկ ուսումնասիրությունները հանգեցրին 5-բենզիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի ալիպիսի ածանցյալների սինթեզին, որոնք ընդունակ են իջեցնելու արյան ճնշումը: Այդ հետազոտությունների հետագա ընդարձակման նպատակով նպատակահարմար էր սինթեզել նաև ալիպիսի միացություններ, որոնց մեջ բենզիլ ռադիկալում լինել մեթօքսի խումբ: Կառուցվածքի ալիպիսի փոփոխությունը այդ միացություններին մասամբ կմոտեցնեն իրենց կառուցվածքով որոշ բնական ակալոիդների, մասնավորապես պապավերինին,

որը ալլ ղեղանյութերի հետ կոմբինացված վիճակում օգտագործվում է իբրև հիպոթենզիկ ղեկամիչոց: Ֆենոլաէթերային թթվածնի ազդեցութիւնն ստուգելու նպատակով հետաքրքիր էր նաև սինթեզել 5-(պ-մեթիլրինզիլ)ֆուրան-2-կարբոնաթթվի համապատասխան ամինաէսթերները:

Այդ միացութիւնները սինթեզելու համար 5-քլորմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերները փոխազդեցութեան մեջ ենք դրել համապատասխան արոմատիկ միացութիւնների հետ (անիզոլ, տոլուոլ) Ֆրիդել-Կրաֆտսի սեպիցիայի պայմաններում: Իբրև կատալիզատորներ օգտագործել ենք ալյումինիումի անջուր արիլքլորիդ կամ ցինկի անջուր դիքլորիդ, իբրև միջավայր՝ արոմատիկ սեպիցիայի ալիլցուկը կամ լուծիչներ (ծծմբածխածին կամ նավթային եթեր): Ամենալավ արդուներն ստացել ենք ծծմբածխածնի օգտագործման դեպքում: Անիզոլի և 5-քլորմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերի փոխազդեցութիւնից ստացվող պրոպիլտի կառուցվածքը ճշտելու նպատակով այդ նյութը ստացել ենք նաև 4-քլորմեթիլանիզոլի և ֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերի փոխազդեցութեան միջոցով:

Սապոնացնելով այդ էսթերները և ստացված թթուները փոխազդեցութեան մեջ դնելով թիոնիլի քլորիդի հետ, ստացել ենք նրանց քլորանհիդրիդները, իսկ վերջինների և ամինասպիրտների փոխազդեցութեամբ սինթեզել ենք 24 ամինաէսթերներ, որոնց ֆիզիկա-քիմիական հատկութիւնները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում: Բիոլոգիական հատկութիւններն ուսումնասիրելու նպատակով ստացել ենք նրանց քլորհիդրատները, լուծմեթիլատները և լողէթիլատները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

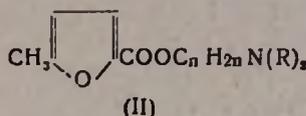
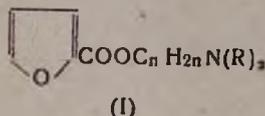
1. Ա. Լ. Միճջոյան, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Ա. Ա. Դօհիկյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ 25, 133 (1957).
2. Ա. Լ. Միճջոյան, Յ. Գ. Աֆրիկյան, Գ. Դ. Կատեօսյան, Տ. Գ. Ագբալյան, Մ. Դ. Գրիգորյան, Ն. Մ. Դիւանյան, Յ. Ե. Եաճալյան, Յ. Ա. Մարկարյան, ԴԱՆ ԱրմՍՏՐ 27, 311 (1958).
3. Ա. Լ. Միճջոյան, Ա. Ա. Արոյան, Կրօնք ԵԳՄ, քիմ. գիտ. 26, 21 (1952).

А. Л. Миджоян, А. А. Ароян и Н. Х. Хачатрян

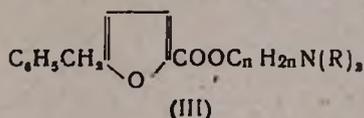
Исследования в области производных фурана

Сообщение XXIV. Синтез некоторых аминоэфиров 5-этил- и 5- α -фенилэтилфуран-2-карбоновых кислот

Сопоставление фармакологических свойств аминоэфиров фуран-2-(I) и 5-метилфуран-2-карбоновых кислот (II) показало, что введение в 5-ое положение фуранового кольца метильной группы приводит к



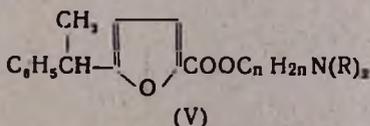
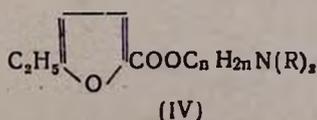
снижению действия соединений на кровяное давление и дыхание и к усилению курареподобной активности [1, 2]. „Утяжеление“ же кислотной части препаратов типа I введением в 5-ое положение фуранового кольца бензильного радикала (III) значительно усиливает холинлитический и антихолинэстеразный эффект и наряду с этим



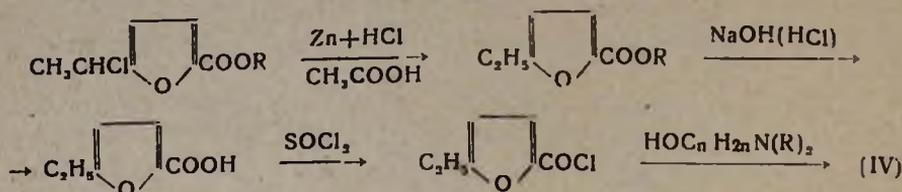
приводит к значительному повышению гипотензивного действия, превосходящего по глубине и длительности действие аминоэфиров фуран-2-карбоновой кислоты [3].

Исходя из этих данных, было интересно проследить изменение фармакологического действия аминоэфиров фуран-2-карбоновой кислоты при введении в 5-ое положение фуранового кольца этильной (IV) и 5- α -фенилэтильной групп (V), ибо из многочисленных примеров известно, что включение метильной, метоксильной и меркаптометильной метиламинной групп в физиологически активные соединения приводит к изменению биологических и физико-химических свойств соединений данного гомологического ряда.

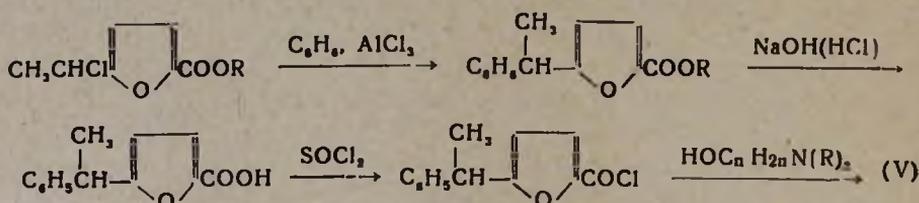
В связи с этим мы предприняли синтез аминоэфиров 5-этил- и 5- α -фенилэтилфуран-2-карбоновых кислот:



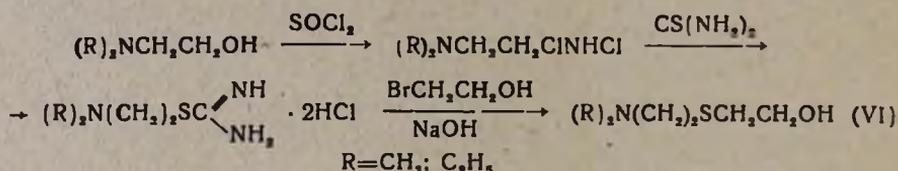
Их синтез был осуществлен на основании изучения реакции хлорэтилирования эфиров фуран-2-карбоновой кислоты [4], в результате чего был разработан метод, позволяющий осуществить с хорошими выходами синтез эфиров 5- α -хлорэтилфуран-2-карбоновой кислоты. Соединения типа IV синтезированы по следующей схеме:



Соединения типа V синтезированы по следующему ряду реакций:



Для синтеза аминоэфиров в качестве аминокислотного компонента, кроме обычных, часто применяемых аминокислот, использовались также диалкиламиноэтилмеркаптоэтанола, которые синтезировались нами по схеме:



В результате синтезировано 22 аминоэфира, а также их хлоргидраты, йодметилаты и йодэтилаты.

Некоторые физико-химические свойства полученных соединений приведены в таблицах 1, 2.

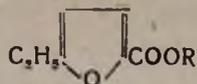
Экспериментальная часть

5-Этилфуран-2-карбоновая кислота синтезирована по описанному нами ранее методу—омылением метилового или этилового эфиров 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, полученных восстановлением соответствующих 5- α -хлорэтиловых производных [4].

Хлорангидрид 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты. Смесь 28 г (0,2 моля) 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, 29,7 г (0,25 моля) хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 5—6 часов, затем

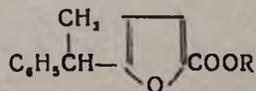
R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	80,5	131—132	3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	80,8	141—142	3
$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$	81,3	141—142	3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$	83,4	144—145	1
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$	80,7	135—136	1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$	85,4	150—151	1
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	81,7	136—137	1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	83,8	149—150	1
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$			
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$	80,4	150—151	1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$	81,2	163—164	0,5

Таблица 1



d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
		найде- но	вычис- лено	С		Н		N		хлор- гидраты	подме- тилаты	подмети- латы
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1,0409	1,5720	56,83	57,10	62,81	62,55	8,37	8,11	6,87	6,62	105—107	179—181	94—96
1,0160	1,4672	65,38	66,34	65,18	65,24	8,69	8,84	5,93	5,85	129—131	72—74	95—98
0,9970	1,4640	66,23	66,34	64,98	65,24	9,04	8,84	6,02	5,85	113—115	143—146	122—123
0,9833	1,4642	75,05	75,57	67,58	67,39	9,62	9,43	5,06	5,24	—	125—127	105—108
0,9918	1,4750	71,89	70,95	66,70	66,38	8,80	9,15	5,46	5,52	120—122	150—151	137—139
0,9801	1,4630	79,07	80,19	68,19	68,28	9,91	9,67	5,08	4,98	—	158—161	—
0,9949	1,4615	69,93	70,95	66,58	66,38	9,22	9,15	5,82	5,52	108—110	166—168	126—128
0,9931	1,4757	79,85	80,19	68,55	68,28	9,83	9,67	4,76	4,98	110—113	101—103	106—108
1,0043	1,4788	75,76	74,89	62,46	62,63	9,25	9,00	10,61	10,44	194—195	215—216	—
1,0065	1,4820	91,88	93,36	66,35	66,62	9,60	9,94	8,38	8,63	—	119—120	—

Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з в %						Т. пл. солей в °С		
						найдено	вычислено	С		Н		N		хлоргидраты	йодметилаты	йодэтилаты
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	73.2	195—196	1	1,0936	1,5225	80,20	81,21	71,29	71,06	7,58	7,36	5,00	4,87	152—153	118—120	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂	75.5	205—206	1	1,0480	1,5070	89,56	90,44	72,05	72,35	8,00	8,00	4,59	4,44	138—140	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ CHCH ₃	72,3	203—204	1	1,0366	1,5055	90,32	90,44	72,37	72,35	8,16	8,00	4,35	4,44	116—118	92—94	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ CHCH ₃	74,8	210—212	1	1,0283	1,5010	98,40	99,68	73,14	73,44	8,47	8,51	3,84	4,07	—	93—96	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CHCH ₃	73,8	205—206	1	1,0408	1,5154	95,50	95,06	73,10	72,92	7,98	8,26	4,15	4,25	—	80—83	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)CHCH ₃	75,6	211—212	1	1,0200	1,4970	102,55	104,29	73,85	73,90	8,54	8,74	4,07	3,91	—	—	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ —C(CH ₃) ₂ CH ₂	77,5	203—204	1	1,0149	1,4950	94,65	95,06	72,75	72,92	8,41	8,26	4,44	4,25	88—90	177—179	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ —C(CH ₃) ₂ CH ₂	76,7	209—210	1	1,0377	1,5168	104,20	104,29	74,11	73,90	8,76	8,74	4,25	3,91	123—124	122—124	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)	72,7	205—206	1	1,0579	1,5220	96,38	99,02	70,02	69,75	8,40	8,22	8,03	8,13	66—67	87—88	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH(CH ₃)	75,4	217—218	1	1,0251	1,5129	117,40	117,47	71,80	71,96	9,07	9,06	6,67	6,99	—	94—95	—
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	66,3	213—214	2	1,0844	1,5308	98,10	98,41	—	65,68	—	7,25	—	4,03	—	—	—
(C ₂ H ₅) ₂ NCH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	67,3	233—235	1	1,0926	1,5428	108,40	107,65	67,35	67,17	7,65	7,78	3,99	3,72	—	—	—

отгоняют бензол и избыток хлористого тионила в вакууме водоструйного насоса, а остаток перегоняют при уменьшенном давлении.

Выход хлорангидрида 5-этилфуран-2-карбоновой кислоты, перегоняющегося при 88—89°/4 мм, составляет 29,3 г или 92,4% теоретического количества; d_4^{20} 1,1802; n_D^{20} 1,5140. MR_D найдено 40,45; вычислено 38,28.

Найдено %: Cl 22,38

$C_7H_7ClO_2$. Вычислено %: Cl 22,40.

Метилловый эфир 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновой кислоты.

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, помещают 56,6 г (0,3 моля) метилового эфира 5-α-хлорэтилфуран-2-карбоновой кислоты и 300 мл сухого бензола. При перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение часа небольшими порциями прибавляют 30 г безводного хлористого алюминия и нагревают на водяной бане при температуре 75—80° в продолжении 4—5 часов. Затем при перемешивании и охлаждении льдом вносят 50—100 г льда и приливают через капельную воронку 20%-ную соляную кислоту до растворения желтоватой тягучей массы. Отделяют бензольный слой, водный экстрагируют эфиром и присоединяют к основному продукту. Соединенные экстракты промывают водой, высушивают прокаленным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 150—153°/3 мм. Выход 39,7 г (57,5%); d_4^{20} 1,1471; n_D^{20} 1,5335; MR_D найдено 62,34; вычислено 63,41.

Найдено %: C 73,22; H 6,19

$C_{14}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 73,04; H 6,13.

5-α-Фенилэтилфуран-2-карбоновая кислота. 23,0 г (0,1 моля) метилового эфира 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновой кислоты и 75 мл 10%-ного раствора едкого натра при перемешивании нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение двух часов, экстрагируют эфиром, а водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся кислоту отсасывают, высушивают и перекристаллизовывают из смеси (1:1) бензола и петролейного эфира; т. пл. 102—104° [4]. Выход 18,1 г или 84,0% теории.

Хлорангидрид 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновой кислоты.

Смесь 43,2 г (0,2 моля) 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновой кислоты, 29,7 г (0,25 моля) хлористого тионила и 50 мл абсолютного бензола кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 5—6 часов. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, а остаток перегоняют при уменьшенном давлении. Хлорангидрид 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновой кислоты перегоняется при 152—153°/2 мм. Выход 42,2 г или 92,1% теории; d_4^{20} 1,2069; n_D^{20} 1,5680. MR_D найдено 63,61; вычислено 63,39.

Найдено %: Cl 15,27
 $C_{13}H_{11}ClO_2$. Вычислено %: Cl 15,11.

β-Диметиламиноэтилмеркаптоэтанол. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 44,0 г (0,2 моля) дихлоргидрата β-диметиламиноэтилтиомочевины, 37,6 г (0,3 моля) этиленбромгидрина и 120 мл абсолютного метилового спирта. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до растворения (10—15 минут) и через капельную воронку в течение 30 минут приливают 44,8 г (0,8 моля) едкого кали, растворенного в 20 мл теплого абсолютного метилового спирта. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение 3—4 часов, после охлаждения фильтруют, сушат над серноокислым натрием и отгоняют метиловый спирт. Отфильтровывают вновь выпавший бромистый калий и перегоняют в вакууме. β-Диметиламиноэтилмеркаптоэтанол отгоняется при 115—117°/4 мм. Выход 20 г или 67,0% теоретического количества; d_4^{20} 1,0172; n_D^{20} 1,4950. M_{RD} найдено 42,78; вычислено 43,33.

Найдено %: C 48,42; H 10,04; N 9,39; S 21,61
 $C_8H_{13}NOS$. Вычислено %: C 48,28; H 10,13; N 9,38; S 21,49.

β-Диэтиламиноэтилмеркаптоэтанол. В полулитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 49,6 г (0,2 моля) дихлоргидрата β-диэтиламиноэтилтиомочевины, 37,6 г (0,3 моля) этиленбромгидрина и 100 мл этилового спирта. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до растворения (10—15 минут) и через капельную воронку в течение 30 минут приливают 40 г (1 моль) едкого натра, растворенных в 150 мл воды. Реакционную смесь кипятят на водяной бане в течение трех часов, после чего отгоняют этиловый спирт, а остаток после охлаждения насыщают поташом и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты сушат над серноокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. β-Диэтиламиноэтилмеркаптоэтанол перегоняется при 124—125°/3 мм. Выход 27,5 г или 77,6% теоретического количества [5]; d_4^{20} 0,9972; n_D^{20} 1,4910. M_{RD} найдено 51,46; вычислено 52,58.

По литературным данным, т. кип. 91,2°/1,4 мм; n_D^{20} 1,4940 [5].

Найдено %: C 53,92; H 10,48; N 7,98; S 17,96
 $C_8H_{13}NOS$. Вычислено %: C 54,23; H 10,73; N 7,91; S 18,07.

Аминоэфир 5-этил- и 5-α-фенилэтилфуран-2-карбоновых кислот. В 100 мл колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,06 моля соответствующего аминок спирта в 30 мл абсолютного бензола и при охлаждении и перемешивании медленно, по каплям, приливают 0,05 моля хлорангидрида кислоты. Смесь оставляют на ночь, затем нагревают на водяной бане

2—3 часа. По охлаждении приливают 10%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго и отделяют бензольный слой. Водный слой насыщают поташом, приливают 2—3 мл концентрированного раствора едкого натра и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивают над сернокислым натрием, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме (см. табл. 1 и 2).

Хлоргидраты аминоэфиров получены взаимодействием разбавленного эфирного раствора хлористого водорода и раствора соответствующего аминоэфира в абсолютном эфире.

Йодалкилаты аминоэфиров получены взаимодействием аминоэфиров и алкилыодидов в среде абсолютного эфира.

В ы в о д

С целью испытания биологических свойств синтезировано 10 аминоэфиров 5-этилфуран-2-карбоновой и 12 аминоэфиров 5- α -фенил-этилфуран-2-карбоновой кислоты.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 IX 1959

Ս. Լ. Մճռոյան, Հ. Ս. Հաբոյան և Ե. Խ. Խաչատրյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՖՈՒՐԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIV. 5-էթիլ- և 5- α -ֆենիլէթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէթերների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ֆուրան-2- (I) և 5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների (II) ամինաէթերների ֆարմակոլոգիական հատկությունների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ֆուրանի օդակի 5-րդ տեղում մեթիլ խմբի ներկայությունը թուլացնում է միացության ազդեցությունը արյան ճնշման ու շնչառության վրա և ուժեղացնում կուրարենման ազդեցությունը:

Ֆուրանալին օդակի 5-րդ տեղի շրածնի ատոմի փոխարինումը բենզիլ ռադիկալով (III) նշանակալից չափով ուժեղացնում է միացության խոլինալիտիկ և հակախոլինէսթերազալին ազդեցությունը: Այդ միացություններն իջեցնում են նաև արյան ճնշումը, որը թե՛ իր տևողությամբ, և թե՛ խորությամբ գերազանցում է ֆուրանկարբոնաթթվի համապատասխան ամինաէթերների ազդեցությունը: Ելնելով այդ տվյալներից հետաքրքիր էր սինթեզել 5-էթիլֆուրան- (IV) և 5- α -ֆենիլէթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների (V) ամինաէթերները և հետազոտել նրանց ֆարմակոլոգիական հատկությունները: Այդ միացությունները սինթեզել ենք տեքստում բերված սխեմաների համաձայն: Իբրև ամինասպիրտալին կոմպոնենտներ, բացի հաճախ օգտագործվող ամինասպիրտներից օգտագործել ենք նաև դիալկիլամինաէթիլ մերկապտաէթանոլներ: Վերջիններս սինթեզել ենք 5-դիալկիլամինաէթիլթիոմիդանյութի աղերի

և էթիլենբրոմհիդրիդի փոխազդեցության միջոցով, նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ:

Շնչամենը սինթեզել ենք 5-էթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի 10 և 5-α-ֆենիլէթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի 12 ամինաէսթերներ, ինչպես նաև նրանց քլորհիդրատները, յոդէթիլատները և յոդէթիլատները:

Սինթեզված միացությունների որոշ ֆիզիկաքիմիական հատատատուններ բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Л. Мнджоян, ЖОХ 18, 751 (1946); A. Л. Мнджоян, В. Г. Африкин, М. Т. Григорян, ДАН АрмССР 17, 169 (1953).
2. В. М. Авакян, Фармакология и токсикология (приложение к журналу за 1956 г.) 19, 21 (1957); там же 22, 20 (1959).
3. P. P. Сафразбекян, Тезисы докладов совещания по проблеме связи между структурой и действием лекарственных веществ. Тарту, Издат. ТГУ, 1956, 77.
4. A. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, ДАН АрмССР 25, 276 (1957); A. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, „Синтезы гетероциклических соединений“, т. 2. Ереван, АН АрмССР, 1957, 85.
5. R. O. Clinton, C. M. Suter, S. C. Laskowski, J. Am. Chem. Soc. 67, 594 (1945).

Հայկական ՍՍՌ-ի Ա ՏՆդեկագրի, «Գ» XII հատորում գետեղված հոդվածների

ԸՆԳԻԱՆՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՏ

Ալյուրյան Ա. Հ.— Ի՛նչդո՞ւր հիդրման հաստատուն պայմաններում մետաղական նիկելի կատալիզատորի ակտիվության փոփոխման ուսումնասիրությունը: Հաղորդում I	377
Ալյուրյան Ա. Հ., Բաղդասարյան Ա. Մ.— Հիդրման խառը ազոտրոցիոն կատալիզատորների հետազոտությունը: Հաղորդում IV. Սիլիկատների վրա խառը Pt+Ag-SiO ₂ կատալիզատորների հետազոտությունը	233
Ալյուրյան Ա. Հ., Մանտիկյան Մ. Հ.— Հիդրման ազոտրոցիոն խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը: Հաղորդում III. Սիլիկատների վրա ազոտրոցված պլազմայի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը	153
Ալյուրյան Ա. Հ., Բրիտոստուրյան Ծ. Տ.— Pd-Ag-, Pd-Cu, Pd-Au խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը բենզոլի հիդրման պրոցեսում: Հաղորդում III. Պայլադիում-ոսկի խառը կատալիզատորների ուսումնասիրությունը	305
Ձուրաբյան Ս. Ի., Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն.— Շեմբերտի սինթետիկ կառուցուկի ֆրակցիոն կազմի մասին	15
Ձուրաբյան Ս. Ի., Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն.— Շեմբերտի սինթետիկ կառուցուկի ֆրակցիոն կազմի մասին: Հաղորդում II. Ալկալիական հասունացման ազդեցությունը նախքան ֆրակցիոն կազմի վրա	159
Ձուրաբյան Ս. Ի., Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն.— Շեմբերտի սինթետիկ կառուցուկի ֆրակցիոն կազմի մասին: Հաղորդում III. Տետրաէթիլթիուրամ-դիսուլֆիդի (թիուրամ E) զոգավորման ազդեցությունը նախքան ֆրակցիոն կազմի վրա	241
Հայկազյան Է. Ա.— Մի բանի արիֆմատիկ ամինաէսթերների էլեկտրակապիլյար բնույթը	9
Պետրոսյան Վ. Պ.— Հիմնային իոնների մի քանի էներգետիկ մեծությունների որոշումն ըստ ապակու կառուցվածքային մոդելի: Հաղորդում II.	3
Պետրոսյան Վ. Պ.— Անօրգանական ապակիներում դիէլեկտրական կորուստների բնույթի հարցի մասին	81

ԱՆՕՐԳԱՆՈՒԿԱՆ և ԿՈՆԿՐԵՏԻԿ ԲԻՄԻՏ

Աբրահամյան Ա. Ա., Սարգսյան Ռ. Ս.— Հալոգենների միկրոորոշումը օրգանական միացությունների մեջ: Հաղորդում I. C, Cl; C, H, Cl և C, H, O, Cl պարունակող օրգանական միացությունների մեջ քլորի որոշման նոր միկրոեղանակ	341
Ավագյան Ս. Ն., Լեբեդիևսկի Վ. Վ. — Կազմիումի յոդիդի դեանիլինային կոմպլեքսային միացության ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը	91
Դարբինյան Մ. Վ.— Մագնեզիումի սիլիկատներից վակուումաթերմիկ եղանակով մետաղական մագնեզիումի սապցման մասին	25
Դարբինյան Մ. Վ.— Մագնեզիումի կարբիդաթերմիկ վերականգնումը: Հաղորդում II Կալցիումի կարբիդով զոլոմիտի թերմիկ վերականգման մասին	388
Դարբինյան Մ. Վ., Հարությունյան Ա. Ա.— Կապարի յոդամեարիկ որոշումը կապարի սուլֆիդի միջոցով	325

Քառայան Վ. Մ., Էլիպյան Լ. Ա., Դարբինյան Հ. Ա. — Քառարժեք ճեղքումի պերոֆոսֆատային կոմպլեքսի բազազրուծյան որոշումը տոլյարոզրաֆիկ մեթոդով 333

Քառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Գ. — Ռենդիումի կոլորիմետրիկ որոշումը մոլիբդենի ներկայությամբ: Հաղորդում II 407

Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Սայամյան Է. Ա., Ոսկանյան Ս. Ս. — $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-K}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ սխեմայի լուծելիության իզոթերմը 0°C -ում 395

Մանվելյան Մ. Գ., Գրիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա. — Փոքր կոնցենտրացիայի ձծմբային և նիտրոզային զազերի համատեղ կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով: Հաղորդում I 165

Մանվելյան Մ. Գ., Գրիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա. — Փոքր կոնցենտրացիայի ձծմբային և նիտրոզային զազերի կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով: Հաղորդում II. Կլանումը կալցիումի հիդրօքսիդով և կարբոնատով 249

Մանվելյան Մ. Գ., Գրիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա., Պապյան Գ. Ս., Միրումյան Ռ. Լ. — Փոքր կոնցենտրացիայի ձծմբային և նիտրոզային զազերի կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով: Հաղորդում III. Գիսլսի ստացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը խոշոր լարտառոր սարքով 313

Մխիթարյան Ռ. Ա., Զատիկյան Լ. Օ. — 35° -ում (ամոնիակատների բյուրեղացման մարզը) ամոնիակի ջրային լուծույթներում ցինկի նիտրատի լուծելիության ուսումնասիրությունը 175

Քանցանյան Ա. Գ., Մելոյան Ռ. Գ. — Կադմիումի քանակական որոշումը սուլֆիդ-իոնի օքսիդիմետրիկ ուղղակի տիտրման միջոցով 261

Օրգանական ֆիզիա

Ազատյան Վ. Գ. — Մետաղական ալյումինիումի զոքածաղուծյունը օրգանական օինթեզում: Հաղորդում IV. Քլոր- և բրոմբենզոլների ալկիլումը մոնոհալոգենալկիլներով 195

Ազատյան Վ. Գ., Գյուլի-Քելվյան Հ. Ա., Մուշեղյան Ն. Գ. — Ացետիլենային Դ-զլիկոլների սինթեզը բենզոլի միջավայրում 101

Առաքելյան Ս. Վ., Դանդյան Մ. Տ. — Ծ-Օքսի-ա-լուկտոնների ստացումը: Հաղորդում IV. Ալիլբացաթաթթվի ա-ա-ալկօքսիբենզիլային ածանցյալների օքսիդացումը Գյուլբուդաղյան Լ. Վ., Կարապետյան Ռ. Վ. — Խինալդինոլ-4-ի նոր ածանցյալներ: Հաղորդում IV 145

Գյուլբուդաղյան Լ. Վ., Շաղբարյան Շ. Լ. — Բենզոլիեռլինների նոր ածանցյալներ Դանդյան Մ. Տ., Առաքելյան Ս. Վ. — Մի քանի նոր բարբիտուրատների սինթեզը 211

Դանդյան Մ. Տ., Զալիյան Մ. Գ. — 4-Ալկօքսիբենզիլ-Դ-բլորկրոտիլբացաթաթթուների ստացումը 273

Դանդյան Մ. Տ., Հախնազարյան Ա. Հ. — Ալկիլ(աբիլ) [ծ-մեթօքսիմեթիլ-Դ-բլորկրոտիլ]բացաթաթթուների ստացումը և փոխարկումները: Հաղորդում I 121

Դանդյան Մ. Տ., Շահնազարյան Գ. Մ. — Ալկիլ-Դ-բլորալիլբացաթաթթուների օքսիդացումը ջրածնի պերօքսիդով բացաթաթթվի միջավայրում 353

Դովաթյան Վ. Վ. — Հեռագոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում I. 2,4-Դիբլորֆենօքսիբացաթաթթվի Դ-բլորկրոտիլային էսթերը (Կրոտիլեն) 125

Դովաթյան Վ. Վ. — Հեռագոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում II. Արօքսի- և հալոգենաբացաթաթթուների Դ-բլորկրոտիլային էսթերները 201

Դովաթյան Վ. Վ., Զաքարյան Ք. Օ. — Հեռագոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում III. Ալիֆատիկ, արոմատիկ, մոնո- և երկկարբոնական թթուների-Դ-բլորկրոտիլային էսթերները 277

Դովաթյան Վ. Վ., Զաքարյան Ք. Օ. — Հեռագոտություններ հերբիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում IV: Էսթերների գոյացման վրա օրգանական հիմքերի կատալիտիկ ազդեցության հարցի շուրջը 417

նսայան Հ. Տ., Հովհաննիսյան Է. Ե.— Հետազոտութիւններ սուլֆոթթուլների էսթերների բնագափառում: Հաղորդում VI. Յեռնուրիլային սուլֆոէսթերների սինթեզը 297

նսայան Հ. Տ., Վարդանյան Ա. Գ., Հովհաննիսյան Է. Ե.— Հետազոտութիւններ սուլֆոթթուլների էսթերների բնագափառում: Հաղորդում V. Ֆենոլների ռեակցիան մի քանի բորակիլիսուլֆոբորիդների հետ 221

Ոսպոյան Ս. Գ., Չուխաջյան Գ. Ա., Վարդանյան Ս. Հ.— Արցախի նային գիւղերի մեթիլէսթերների հիդրատացումը: Չհագեցած ա-մեթօքսիկետոնների սինթեզը և փոխարկումները 187

Մեջոյան Ա. Լ., Արդայան Ս. Գ.— Հետազոտութիւններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում X. N, N-Գիէթիլ-Յ, Յ-գիւլիլֆենիլէթիլամինների սինթեզ 369

Մեջոյան Ա. Լ., Աֆրիկյան Վ. Գ., Մարգարյան Է. Ա.— Հետազոտութիւններ ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XXIII: Ե-Տեղակալված ֆուրան -2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերները 435

Մեջոյան Ա. Լ., Թադևոսյան Գ. Տ., Էքմեքչյան Ս. Գ.— Մարֆինի ածանցյալները: Հաղորդում I. Տեղակալված 3-մեթօքսի-4,5-էպօքսի-6,7-(4'-կարբօքսի-2',3'-տինուրինա)-N-մեթիլմարֆինաններ 215

Մեջոյան Ա. Լ., Թալուսյան Գ. Տ., Թերզյան Ա. Գ., Հակոբյան Ժ. Գ.— Հետազոտութիւններ ինզոլի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում III. Յ-Ալիլիլ-Դ-(2-մեթիլինուրիլ-3)-պրօպիլամիններ 139

Մեջոյան Ա. Լ., Կայրիկյան Մ. Հ.— Հետազոտութիւններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում VIII. Սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ որոշ թրոպիկան բի-, տրի- և տետրամոնոէմազան միացութիւնների սինթեզը 55

Մեջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա.— Ակրիլաթթվի մեթիլէսթերի կոնգրեսսացիան թիոմիդանյութի մի քանի S-տեղակալված ածանցյալների հետ 283

Մեջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա.— Թիոմիդանյութի մի քանի S-տեղակալված ածանցյալների սինթեզը 63

Մեջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ.— Հետազոտութիւններ ֆուրանի ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XXIV: Ե-էթիլ- և Ե-ա-ֆենիլէթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը 443

Մեջոյան Ա. Լ., Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ.— Մի քանի 1,3-բիս(գիւլիլիւ-մինալկօքսիմեթիլ)-4-ալկօքսիբենզոլների սինթեզը 133

Մեջոյան Ա. Լ., Մեջոյան Հ. Լ., Բաբիյան Ն. Ա.— Հետազոտութիւններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում XXI. Մեթիլ տեղակալված սաթաթթուների գիւլիլամինալիլային էսթերները 359

Մեջոյան Ա. Լ., Մեջոյան Հ. Լ., Գասպարյան Օ. Ս.— Գիւլիլամինալիլաթթվի և Յ-գիւլիլամինալիլաթթվի մի քանի գիւլիլային էսթերները 425

Մեջոյան Ա. Լ., Օհանջանյան Ն. Մ.— Հետազոտութիւններ ամինների և նրանց ածանցյալների բնագափառում: Հաղորդում IX. Ֆուրանի մի քանի սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ երկչորբորային ամոնիակային ածանցյալների սինթեզը 291

Վարդանյան Ա. Հ., Բաղդևյան Ծ. Հ.— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XIV. Արցախի նային ամինապիրոտների սինթեզը և փոխարկումները 37

Վարդանյան Ա. Հ., Բաղդևյան Ծ. Հ.— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XVII. Ամինների միացումը վինիլացետիլենային պիպերիդոններին 267

Վարդանյան Ա. Հ., Ժամագործյան Վ. Ն.— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XV. Արցախի նային և վինիլացետիլենի կոնգրեսսումը պրօպիլմեթօքսիմեթիլիկետոնի հետ 45

Վարդանյան Ա. Հ., Չուխաջյան Գ. Ա.— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XVI. Տեղակալված վինիլ խմբերով դիվինիլիկետոնների սինթեզը և փոխարկումները 179

Վարդանյան Ա. Հ., Չուխաջյան Գ. Ա.— Վինիլացետիլենի քիմիան: Հաղորդում XIX: Վինիլացետիլենային ամիալրածինները կոնգրեսսումը կետոնների հետ: Գոշիացրած նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայութեամբ 413

Վարդանյան Ս. Հ., Զուխաջյան Գ. Ա., Ժամադորձյուն Վ. Ն. — Վինիյացեաթիկների բի-
 միանի Հազորդում XVI. Վինիյացեաթիկների և Ճ-էթիներիցիկոհեթանի կոն-
 քենսումը ալգեհիզների և կետուններէ հետ առանց լուծիչի, փոշի կալիումի
 հիդրօքսիդի ներկայութեամբ և այդ սեպիտայի մեխանիզմը 102

Վարդանյան Ս. Հ., Փիրենյան Ս. Կ., Մանասյան Ն. Գ. — Արցախիկների հեղուկաֆաղ
 հիդրատացումը քաղցաթաթթվահան ալգեհիզի՝ սլանմային կատալիզատորի օգ-
 նութեամբ 312

Քանքանյան Ա. Գ. — Մազնեզիումի սլուծութիւղը որպէս վերականգնիչի Հազորդում II
 117

УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ,

опубликованных в „Известиях АН АрмССР, ХН“ за 1959 год

Общая и физическая химия

<i>Алчуджан А. А.</i> — Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение I. Изучение особенностей обратимого изменения активности металлического никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола	377
<i>Алчуджан А. А., Багдасарян А. М.</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. Сообщение IV. Исследование смешанных Pt + Ag-катализаторов на силикагеле	233
<i>Алчуджан А. А., Крестостурян Е. Т.</i> — Изучение смешанных Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Au-катализаторов при гидрировании бензола. Сообщение III. Изучение Pd-Au-катализаторов	305
<i>Алчуджан А. А., Маншикян М. А.</i> — Исследование смешанных адсорбционных катализаторов гидрирования. Сообщение III. Исследование смешанных Pd-Au-катализаторов на силикагеле	153
<i>Айказян Э. А.</i> — Электрокапиллярное поведение некоторых алифатических аминов эфиров	9
<i>Петросян В. П.</i> — Определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла. Сообщение II	3
<i>Петросян В. П.</i> — К вопросу о природе диэлектрических потерь в неорганических стеклах	81
<i>Зурабян С. И., Карапетян Н. Г., Любимова А. Н.</i> — О фракционном составе синтетического каучука „наирит“. Сообщение I. Влияние механической пластикации	15
<i>Зурабян С. И., Карапетян Н. Г., Любимова А. Н.</i> — О фракционном составе синтетического каучука „наирит“. Сообщение II. Влияние щелочного созревания на фракционный состав наирита	159
<i>Зурабян С. И., Карапетян Н. Г., Любимова А. Н.</i> — О фракционном составе синтетического каучука „наирит“. Сообщение III. Влияние дозировок тетраэтилтиурамдисульфида (тиурам E) на фракционный состав наирита	241

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Абрамян А. А., Саркисян Р. С.</i> — Микроопределение галогенов в органических соединениях. Сообщение I. Новый метод микроопределения хлора в хлорорганических соединениях, содержащих C, Cl; C, H, Cl и C, H, O, Cl	341
<i>Авакян С. Н., Лебединский В. В.</i> — Исследование физико-химических свойств дианилинйодида кадмия	91
<i>Дарбинян М. В.</i> — О вакуумотермическом методе получения металлического магния из силикатов магния	25
<i>Дарбинян М. В.</i> — Карбидотермическое восстановление магния. Сообщение II. О термическом восстановлении доломита карбидом кальция	389
<i>Дарбинян М. В., Арутюнян А. А.</i> — Йодометрическое определение свинца через сульфид свинца	325

<i>Канкянн А. Г., Мелоян Р. Г.</i> — Количественное определение кадмия прямым оксидиметрическим титрованием сульфид-иона	261
<i>Манвелян М. Г., Баблян Г. Г., Саямян Э. А., Восканян С. С.</i> — Изотерма растворимости $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-K}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0°С	95
<i>Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Газарян С. А.</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение I	165
<i>Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Газарян С. А.</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение II. Улавливание суспензиями извести и известняка	249
<i>Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Газарян С. А., Папаян Г. С., Мирумян Р. Л.</i> — Совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами. Сообщение III. Изучение процесса получения гипса на укрупненной лабораторной установке	313
<i>Мхитарян Р. С., Затикиян Л. О.</i> — Изотерма растворимости нитрата цинка в водно-аммиачных растворах при 35° (область кристаллизации аммиакатов)	175
<i>Тараян В. М., Мушгян Л. Г.</i> — К колориметрическому определению реиния в присутствии молибдена. Сообщение II	407
<i>Тараян В. М., Элиазян Л. А., Дарбинян Г. А.</i> — Полярнографическое определение состава пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия	333

Органическая химия

<i>Азатян В. Д.</i> — Применение металлического алюминия в органическом синтезе. Сообщение IV. Алкилирование хлор- и бромбензолов моногалоидалкилами	195
<i>Азатян В. Д., Гюли-Кевхян Р. С., Мушгян Н. Г.</i> — Синтез ацетиленовых γ -гликолей в среде бензола	101
<i>Аракелян С. В., Дангян М. Т.</i> — Получение δ -окси- γ -лактонов. Сообщение IV. Окисление α -(<i>p</i> -алкоксибензил)производных алилдуксусной кислоты	73
<i>Вартанян С. А., Баданян Ш. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XIV. Синтез и превращения ацетиленовых аминоспиртов	37
<i>Вартанян С. А., Баданян Ш. О.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XVIII. Присоединение аминов к винилацетиленовым пиперидолам	267
<i>Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XV. Конденсация ацетилена и винилацетилена с пропиломтоксиметилкетовом и некоторые превращения полученных спиртов	45
<i>Вартанян С. А., Пирвнян С. К., Манасян Н. Г.</i> — Жидкофазная гидратация ацетилена в уксусный альдегид с помощью медного катализатора	345
<i>Вартанян С. А., Чухаджян Г. А.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XVII. Синтез и превращения замещенных дивинилкетонов	179
<i>Вартанян С. А., Чухаджян Г. А.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XIX. Конденсация винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра	413
<i>Вартанян С. А., Чухаджян Г. А., Жамагорцян В. Н.</i> — Химия винилацетилена. Сообщение XVI. Конденсация винилацетилена и Δ' -этинилциклогексена с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей и механизм этой реакции	107
<i>Гюльбудагян Л. В., Карапетян Р. В.</i> — Новые производные хиальдинола-4. Сообщение IV	145
<i>Гюльбудагян Л. В., Шагбатаян Ш. Л.</i> — Новые производные бензохинолинов	207
<i>Дангян М. Т., Аракелян С. В.</i> — Синтез некоторых новых барбитуратов	211
<i>Дангян М. Т., Ахназарян А. А.</i> — Синтез и превращения алкил(арил)[δ -метоксиметил- γ -хлоркритил]уксусных кислот. Сообщение I	121
<i>Дангян М. Т., Залинян М. Г.</i> — Получение 4-алкоксибензил- γ -хлоркритилуксусных кислот	273

<i>Дангян М. Т., Шахназарян Г. М.</i> — Окисление алкил- γ -хлоралкилдуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты. Сообщение I	353
<i>Довлатян В. В.</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение I. γ -Хлоркротиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты („кротилин“)	125
<i>Довлатян В. В.</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение II. γ -Хлоркротиловые эфиры арокси- и галоидуксусных кислот	201
<i>Довлатян В. В., Чакрян Т. О.</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение III. γ -Хлоркротиловые эфиры алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот	277
<i>Довлатян В. В., Чакрян Т. О.</i> — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение IV. К вопросу каталитического действия органических оснований на образование сложных эфиров	417
<i>Есаян Г. Т., Варданян А. Г., Оганесян Э. Е.</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение V. Реакция фенолов с некоторыми хлоралкансульфохлоридами	221
<i>Есаян Г. Т., Оганесян Э. Е.</i> — Исследования в области эфиров сульфокислот. Сообщение VI. Синтез 8-хинолиновых сульфозэфиров	297
<i>Канкянн А. Г.</i> — Двумажневый плумбид как восстановитель. Сообщение II	117
<i>Мацюян С. Г., Чухаджян Г. А., Вартамян С. А.</i> — Гидратация метиловых эфиров ацетиленовых γ -гликолей. Синтез и превращения непредельных α -метоксикетонов	187
<i>Миджоян А. Л., Агбалян С. Г.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение X. Синтез N,N-диэтил-3, β -диалкил- β -фенилэтиламинов	369
<i>Миджоян А. Л., Ароян А. А.</i> — Конденсация метилового эфира акриловой кислоты с некоторыми S-замещенными производными тиомочевины	283
<i>Миджоян А. Л., Ароян А. А.</i> — Цианэтирование некоторых S-замещенных производных тиомочевины	63
<i>Миджоян А. Л., Ароян А. А., Хачатрян Н. Х.</i> — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIV. Синтез некоторых аминозэфиров 5-этил- и 5- α -фенилэтиляфуран-2-карбоновых кислот	443
<i>Миджоян А. Л., Ароян А. А., Хачатрян Н. Х.</i> — Синтез некоторых 1,3-бис(диалкиламиноалкоксиметил)-4-алкоксибензолов	133
<i>Миджоян А. Л., Африкян В. Г., Маркарян Э. А.</i> — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIII. Некоторые аминозфиры 6-замещенных фуран-2-карбоновых кислот	435
<i>Миджоян А. Л., Калдрикян М. А.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение VIII. Синтез некоторых симметричных и несимметричных тиоалкан, би-, три- и тетрааммониевых соединений	55
<i>Миджоян А. Л., Миджоян О. Л., Бабиян Н. А.</i> — Исследования в области производных двуосновных карбоновых кислот. Сообщение XXI. Диалкиламиноалкиловые эфиры метилзамещенных янтарных кислот	359
<i>Миджоян А. Л., Миджоян О. Л., Гаспарян О. Е.</i> — Некоторые гликолевые эфиры диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот	425
<i>Миджоян А. Л., Оганджанян Н. М.</i> — Исследования в области аминов и их производных. Сообщение IX. Синтез некоторых симметричных и несимметричных двучетвертичных аммониевых производных фурана	291
<i>Миджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Аюлян Ж. Г.</i> — Исследования в области производных индола. Сообщение III. β -Алкил- γ -(2-метил-индолил-3)-пропиламины	139
<i>Миджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Экмекджян С. П.</i> — Производные морфина. Сообщение I. Замещенные 3-метокси-4,5-эпокси-6,7-(4'-карбокси-2',3'-хинолино)-N-метилморфинаны	215

Հ Ե Ղ Ի Ն Ա Կ Ն Ե Ր Ի Ց Ա Ն Կ

Աբրահամյան Ա. Ա., Սարգսյան Բ. Ս., հա-
լոգեններէ միկրոսորոշումը օրգանական
միացութիւններէ մեջ—341:

Ազատյան Վ. Գ., մետաղական ալյումի-
նիումի դրծազրութիւնը օրգանական
սինթեզում—195:

—Գյուլի-Քեյլսյան Հ. Ս., Մուշեղյան
Ն. Գ., աջեախիւնային Վ-գլիկոլիներէ
սինթեզը բենզոլի միջավայրում—101:

Ալշուշյան Ա. Հ., բենզոլի հիդրման հաս-
տատուն պայմաններում մետաղական
նիկելի հատալիզատորի ակտիվութեան
սինթետիկութեան ուսումնասիրութիւնը
—377:

—Բաղդասարյան Ա. Մ., հիդրման խառը
աղորոցի հատալիզատորներէ հետա-
զոտութիւնը—233:

—Մանտիկյան Մ. Հ., սիլիկազելի վրա
ազոտըցած պալլադիում-ոսկի խառը
հատալիզատորներէ ուսումնասիրու-
թիւնը—153:

—Քրիստոստուրյան Ե. Ս., Pd-Ag, Pd-Cu,
Pd-Au խառը հատալիզատորներէ
ուսումնասիրութիւնը բենզոլի հիդր-
ման պրոցեսում—305:

Աղբալյան Ս. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Առաքելյան Ս. Վ., տես Դանդայան Մ. Գ.

—Դանդայան Մ. Ս., ն-օքսի-լ-լակտոններէ
ստացումը—73:

Ավագյան Ս. Ն., **Աբրեղինսկի Վ. Վ.** կաղ-
միումի յոդեգի զեանիլինային կոմ-
պլեկսային միացութեան ֆիզիկա-քի-
միական հատկութիւններէ ուսումնա-
սիրութիւնը—91:

Աֆրիկյան Վ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաբայան Հ. Գ., տես Մանվելյան Մ. Գ.

Բախիյան Ն. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Բաղանյան Շ. Հ., տես Վարդանյան Ս. Է.

Բաղաստարյան Ա. Մ., տես Ալշուշյան Ա. Հ.
Գառպարյան Օ. Ե., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Դյուլբուդայան Լ. Վ., Վարապետյան Բ. Վ.,
Խինալդիեւ-4-ի նոր ածանցյալներ—
145,

—Շաղբարյան Շ. Լ., բենզոլի նոյններէ
նոր ածանցյալներ—207:

Դյուլի-Քեյլսյան Հ. Ս., տես Աղառյան Վ. Գ.
Դրիգորյան Գ. Հ., տես Մանվելյան Մ. Գ.
Դանդայան Մ. Ս., տես Առաքելյան Ս. Վ.

—Առաքելյան Ս. Վ., մի բանի նոր բար-
բիտուրատների սինթեզը—211:

—Ջալիկյան Մ. Գ., 4-ալկօքսիբենզիլ-լ-
բրոմիդի քիմիական սինթեզի ստա-
ցումը—273:

—Հայնցազարյան Ա. Հ., ալիլ(արիլ)
[ն-մեթօքսիմեթիլ-լ-բրոմիդի] քա-
ցախաթթուների ստացումը և փոխար-
կումները—121:

—Շահնազարյան Գ. Մ., ալիլ(լ-բրոմալ-
լիլ) քալախաթթուների օքսիդացումը
ընթացքի պրոցեսի քալախաթթուի
միջավայրում—353:

Դարբինյան Հ. Ա., տես Թառայան Վ. Մ.

Դարբինյան Մ. Վ., մաղնիզիումի սիլիկատ-
ներէ լակոնումութեմի կշռանկով
մետաղական մաղնիզիումի ստացման
մասին—25, մաղնիզիումի կարբիդա-
թեմիկ վերականգնումը—369:

—Հարութլոյան Ա. Ա., կապարի յոգա-
մետիկ որոշումը կապարի սուլֆիդի
միջոցով—325:

Դովարյան Վ. Վ., 2,4-դիբրօֆենօքսիթա-
ցախաթթուի Վ-բրոմիդի քիմիական
(սինթեզի) —123, աքօքսի- և հալո-
գենաքալախաթթուների Վ-բրոմիդի
լային էթերները—201:

—Ջաբրյան Թ. Օ., ալիֆատիկ, արոմա-
տիկ մոնո- և երկարբոնական թթու-
ների Վ-բրոմիդի քիմիական էթերները—
277, էթերների յոյսցման վրա օք-
զանական հիմքերի կատալիտիկ ազդե-
ցութեան հարցի շուրջ—417:

Եսայան Հ. Ս., Հովհաննիսյան Է. Ե., 8-խինո-
լինային սուլֆոէթերներէ սինթեզը—
297:

—Վարդանյան Ա. Գ., Հովհաննիսյան Է. Ե.,
հետազոտութիւններ սուլֆօթթուների
էթերներէ բնագալառում—321:

Ջալիկյան Մ. Գ., տես Դանդայան Մ. Ս.

Ջալիկյան Լ. Օ., տես Միլիթարյան Բ. Ս.

Ջալարյան Ս. Ի., Վարապետյան Ն. Գ.,

Լյուբիմովա Ա. Ն., «Նախընտանիքի կառուցման ֆրակցիոն կազմի մասին»—15, ալկալիական հատուկացման ազդեցությանը նախընտանիքի կազմի վրա—150, տեսքաէթիլթիուրամ-դիուլֆիդի (թիուրամ E) զսպարման ազդեցությունը նախընտանիքի կազմի վրա—211:

Լյիվազյան Լ. Ա., տես Թառայան Վ. Մ. Էրմերջյան Ս. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Թաղևոսյան Գ. Տ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Թառայան Վ. Մ., Լյիվազյան Լ. Ա., Դարբինյան Հ. Ա., բարձրագույն ցերեխների պրոֆեսորատային կոմպլեքսի բազադրոթյան որոշումը պոլյարոգրաֆիկ մեթոդով—333:

Մուշեղյան Լ. Գ., «Երկու միջուկի կոմպլեքսների սրբումը մոլորեղենի ներկայությամբ»—407:

Թերզյան Ա. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ.

Ղևբեղինյան Վ. Վ., տես Ավագյան Ս. Ն. Լյուբիմովա Ա. Ն., տես Ջուրբայան Ս. Ի. Խաչատրյան Ն. Խ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Կալյուրիկյան Մ. Հ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Կարապետյան Ն. Գ., տես Ջուրբայան Ս. Ի. Հախնազարյան Ա. Հ., տես Դանդայան Մ. Տ. Հակոբյան Ժ. Գ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Հայրապետյան Է. Ա., մի քանի ալիֆատիկ ամինաէթերների էլեկտրակապիվար բնույթը—9:

Հարոյան Հ. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ. Հարությունյան Ա. Ա., տես Դարբինյան Մ. Վ. Հովհաննիսյան Է. Ն., տես Նախյան Հ. Տ. Ղազարյան Ս. Ա., տես Մանվելյան Մ. Գ. Մանուսյան Ն. Գ., տես Վարդանյան Ս. Զ. Մանվելյան Մ. Գ., Բաբայան Հ. Գ., Սայամյան Է. Ա., Ոսկանյան Ս. Ս., $Na_2SiO_4 - K_2SiO_3 - H_2O$ սխեմայի լուծելիության իզոթերմը $0^{\circ}C$ -ում—95:

Դերիգորյան Գ. Հ., Ղազարյան Ս. Ա., փոքր կոնցենտրացիայի ծծմբային և նիտրոգային զազերի համատեղ կլանումը հիմքերով և կարբոնատներով, 1—163, 11—249:

Պապյան Հ. Ս., Միրումյան Ռ. Լ., 111—313:

Մանտիկյան Ա. Հ., տես Ալչուջյան Ա. Հ. Մտրգարյան Է. Ա., տես Մնջոյան Ա. Լ. Մացոյան Ս. Գ., Չուխաջյան Գ. Ա., Վարդանյան Ս. Հ., չհազեցած α -մեթոքսի-կետոնների սինթեզը և փոխարկումները—187:

Մելոյան Ռ. Գ., տես Գանջանյան Ա. Գ. Միրումյան Ռ. Լ., տես Մանվելյան Մ. Գ. Մխիթարյան Ռ. Ս., Չատիկյան Լ. Օ., 35° -ում ամոնիակի ջրային լուծույթ-

ներիում ցինկի նիտրատի լուծելիության ուսումնասիրությունը—175:

Մնջոյան Ա. Լ., Աղբալյան Ս. Գ., Ն. Ն., Ն-դի-էթիլ-2, 3-զիլալիլֆենիլէթիլամինների սինթեզ—369:

Աֆրիկյան Վ. Գ., Մարգարյան Է. Ա., 5-տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթուները մի քանի ամինաէթերները—435:

Թաղևոսյան Գ. Տ., Թերզյան Ա. Գ., Հակոբյան Ժ. Գ., 3-ալիլիլ-7-(2-մեթիլիլ-ինդոլիլ-3)-պրոպիլամինները—139:

Թաղևոսյան Գ. Տ., Էրմերջյան Ս. Գ., մորֆինի ածանցյալները—215:

Կալյուրիկյան Մ. Հ., սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ որոշ թիոսպիրան, -բի-, աբի- և տեսքաամոնիումական միացությունների սինթեզ—55:

Հարոյան Հ. Ա., Թերմիզանյանների մի քանի S-տեղակալված ածանցյալների ցինեթիլումը—63, ալիլաթթվի մեթիլէթերի կոնդենսացիան թրոմիզանյանի մի քանի S-տեղակալված ածանցյալների հետ—283:

Հարոյան Հ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ., մի քանի 1,3-բու (գիլալիլամինալիզոքսիմեթիլ)-4-ալիզոքսիբենզոլիներ սինթեզը—133, 5-էթիլ- և 5- α -ֆենիլէթիլ-ֆուրան-2-կարբոնաթթուները մի քանի ամինաէթերները սինթեզը—443:

Մնջոյան Ա. Լ., Բաբայան Ն. Ա., հեռագոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուները ածանցյալների բնագավառում, XX1—359:

Մնջոյան Հ. Լ., Գառպարյան Օ. Ն., զիլալիլամինալիզոքսիմեթիլի և 3-զիլալիլամինալիզոքսիմեթիլի մի քանի զիլիլոլային էսթերները—425:

Սհանջանյան Ն. Մ., ֆուրանի մի քանի սիմետրիկ և ոչ սիմետրիկ երկչորբորդային ամոնիակային ածանցյալների սինթեզը—291:

Մնջոյան Հ. Լ., տես Մնջոյան Ա. Լ. Մուշեղյան Լ. Գ., տես Թառայան Վ. Մ. Մուշեղյան Ն. Գ., տես Ազատյան Վ. Գ. Շահնազարյան Գ. Մ., տես Դանդայան Մ. Տ. Շաղբարյան Շ. Լ., տես Գյուլբուրգազյան Հ. Վ.

Ոսկանյան Ս. Ս., տես Մանվելյան Մ. Գ. Չաբրյան Թ. Օ., տես Դոգլաթյան Վ. Վ. Չուխաջյան Գ. Ա., տես Մացոյան Մ. Գ. և Վարդանյան Ս. Հ.

Պապյան Հ. Ս., տես Մանվելյան Մ. Գ. Պետրոսյան Վ. Պ., հիմնային իոնները մի քանի էներգետիկ մեծությունների

- որոշումն ըստ կառուցվածքային մոդելի—3, անօրգանական ապակիներում գիէլեկտրական կորուստների բնույթի հարցի մասին—81:
- Սայամյան Է. Ա., աես Մանվելյան Մ. Գ. Սարգսյան Ռ. Ա., աես Աբրահամյան Ա. Ա. Վարդանյան Ա. Գ., աես Նսայան Հ. Տ. Վարդանյան Ս. Հ., աես Մացոյան Ս. Գ.
- Բաղանյան Ե. Հ., ացետիլենային ամինապիրանների սինթեզը և փոխարկումները—37, ամինների միացումը վինիլացետիլենային պիպերիդոլներին—267:
- Ժամագործյան Վ. Ն., ացետիլենի և վինիլացետիլենի կոնդենսումը պրոպիլմեթիլօքսիմեթիլկետոնի հետ—45:
- Զուխաջյան Գ. Ա., աեղակալված վինիլիմաբերով գիվինիլկետոնների սինթեզը և փոխարկումները—179, վինիլացետիլենային ածխաջրածինները կոնդենսումը կետոնները հետ փոշեացրած նաբրիումի հիդրօքսիդի ներկայութայամբ—413:

- Զուխաջյան Գ. Ա., ժամագործյան Վ. Ն., վինիլացետիլենի և Δ'-էթիլիցիկլոհեքսանի կոնդենսումը ալդեհիդների և կետոնների հետ առանց լուծիչի, փոշեացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայութայամբ և այդ ուսակցիայի մեխանիզմը—107:
- Փիրենյան Ս. Կ., Մանսյան Ն. Գ., ացետիլենի հեղուկֆազ հիդրատացումը քաղախաթթվական ալդեհիդի՝ պղնձային կատալիզատորի օդնութայամբ—343:
- Փիրենյան Ս. Կ., աես Վարդանյան Ս. Հ. Գրանցանյան Ա. Գ., մագնեզիումի պլումբիդը որպես վերականգնիչ—117:
- Մելոյան Ռ. Գ., կազմիումի բանակակա որոշումը սուլֆիդ-իոնի օքսիդիմիտրիկ ուղղակի տիտրման միջոցով—261:
- Գրիստոստուրյան Ե. Ք., աես Ալշույան Ա. Հ. Օհանջանյան Ն. Մ., աես Մնջոյան Ա. Լ.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Абрамян А. А., Саркисян Р. С.*, микроопределение галогенов в органических соединениях—341.
- Авакян С. И., Лебединский В. В.*, исследование физико-химических свойств дианилинидида кадмия—91.
- Агбальян С. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Азатян В. Д.*, металлический алюминий в органическом синтезе—195.
- Гюли-Кевхян Р. С., Мушгян Н. Г.*, синтез ацетиленовых γ -гликолей в среде бензола—101.
- Айказян Э. А.*, электрокапиллярное поведение некоторых алифатических аминоэфиров—9.
- Акопян Ж. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Алчуджан А. А.*, изучение особенностей обратимого изменения активности металлического никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола—377.
- Багдасарян А. М.*, исследование смешанных Pt—Ag-катализаторов на силикагеле—233.
- Кристостурян Е. Т.*, изучение Pd—Au-катализаторов—305.
- Мантикян М. А.*, исследование смешанных Pd—Au-катализаторов на силикагеле—153.
- Аракелян С. В.*, см. Дангян М. Т.
- Дангян М. Т.*, получение δ -окси- γ -лактонов—73.
- Ароян А. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Арутюнян А. А.*, см. Дарбинян М. В.
- Африкян В. Г.*, см. Миджоян А. Л.
- Ахназарян А. А.*, см. Дангян М. Т.
- Бабаян Г. Г.*, см. Манвелян М. Г.
- Бабиян Н. А.*, см. Миджоян А. Л.
- Багдасарян А. М.*, см. Алчуджан А. А.
- Баданян Ш. О.*, см. Вартанян С. А.
- Варданян А. Г.*, см. Есаян Г. Т.
- Вартанян С. А.*, см. Мацоян С. Г.
- Баданян Ш. О.*, синтез и превращения ацетиленовых аминспиртов—37; присоединение аминов к винилацетиленовым пиперидолам—267.
- Жамагорцян В. Н.*, конденсация ацетилена и винилацетилена с пропиламетоксикетоном и некоторые превращения полученных спиртов—45.
- Пиренян С. К., Манасян Н. Г.*, жидкофазная гидратация ацетилена в уксусный альдегид с помощью медного катализатора—345.
- Чухаджян Г. А.*, синтез и превращения замещенных дивинилкетонатов—179; конденсация винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра—413.
- Чухаджян Г. А., Жамагорцян В. Н.*, конденсация винилацетилена и Δ' -этинилциклогексена с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей и механизм этой реакции—107.
- Восканян С. С.*, см. Манвелян М. Г.
- Гаспарян О. Е.*, см. Миджоян А. Л.
- Газарян С. А.*, см. Манвелян М. Г.
- Григорян Г. О.*, см. Манвелян М. Г.
- Гюли-Кевхян Р. С.*, см. Азатян В. Д.
- Гюльбудагян Л. В., Карапетян Р. В.*, новые производные хинаяльдинола—145.
- Шагбатян Ш. Л.*, производные бензохинолинов—207.
- Дангян М. Т.*, см. Аракелян С. В.
- Аракелян С. В.*, синтез новых барбитуратов—211.
- Ахназарян А. А.*, синтез и превращения алякид(арил) β -метоксиметил- γ -хлоркротил]уксусных кислот—121.
- Залинян М. Г.*, получение 4-алкоксисбензил- γ -хлоркротилуксусных кислот—273.
- Шахназарян Г. М.*, окисление алкил- γ -хлораллилуксусных кислот перекисью водорода в среде уксусной кислоты—353.
- Дарбинян Г. А.*, см. Тараян В. М.
- Дарбинян М. В.*, о вакуумотермическом методе получения металлического

- магния из силикатов магния—25, о термическом восстановлении доломита карбидом кальция—389
- Арутюнян А. А.*, йодометрическое определение свинца через сульфид свинца—325.
- Довлатян В. В.*, γ -хлоркротиловый эфир 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (кротилин*)—125, γ -хлоркротиловые эфиры ароксн- и галондуксусных кислот—201.
- Чакрян Т. О.*, γ -хлоркротиловые эфиры алифатических, ароматических, моно- и дикарбоновых кислот—277; к вопросу каталитического действия органических оснований на образование сложных эфиров—417.
- Есаян Г. Т., Варданян А. Г., Оганесян Э. Е.*, реакция фенолов с некоторыми хлоралкансульфохлоридами—221.
- Оганесян Э. Е.*, синтез 8-хинолиловых сульфозфиров—297.
- Жамагорцян В. Н.*, см. *Вартанян С. А.*
- Залинян М. Г.*, см. *Двнган М. Т.*
- Затикян Л. О.*, см. *Мхитарян Р. С.*
- Зурабян С. И., Карапетян Н. Г., Любимова А. Н.*, о фракционном составе синтетического каучука наирит—15; влияние щелочного созревания на фракционный состав наирита—169; влияние дозировок тиурама Е на фракционный состав наирита—241.
- Калдрикия М. А.*, см. *Миджоян А. Л.*
- Канканян А. Г.*, двамагниевый плумбид как восстановитель—117.
- Мелоян Р. Г.*, количественное определение кадмия прямым оксидиметрическим титрованием сульфидиона—261.
- Карапетян Н. Г.*, см. *Зурабян С. И.*
- Карапетян Р. В.*, см. *Гюльбудаган Л. В.*
- Кристостурян Е. Т.*, см. *Алчуджан А. А.*
- Лебединский В. В.**, см. *Авакян С. Н.*
- Любимова А. Н.*, см. *Зурабян С. И.*
- Манасян Н. Г.*, см. *Вартанян С. А.*
- Манвелян М. Г., Бабаян Г.-Г., Саямян Э. А., Восканян С. С.*, изотерма растворимости $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-K}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0° —85.
- Григорян Г. О., Газарян С. А.*, совместное улавливание низкоконцентрированных сернистых и нитрозных газов щелочами и карбонатами—165; 249.
- Григорян Г. О., Газарян С. А., Папнян Г. С., Мирумян Р. Л.*—313.
- Мантикян М. А.*, см. *Алчуджан А. А.*
- Маркарян Э. А.*, см. *Миджоян А. Л.*
- Мацюян С. Г., Чухаджян Г. А., Вартанян С. А.*, синтез и превращения непредельных α -метоксикетонов—187.
- Мелоян Р. Г.*, см. *Канканян А. Г.*
- Миджоян А. Л., Агбалин С. Г.*, синтез N,N-диэтил- β , β -диалкил- β -фенилэтил-аминов—369.
- Ароян А. А.*, конденсация метилового эфира акриловой кислоты с некоторыми S-замещенными производными тиомочевины—283; диаэтилирование некоторых S-замещенных производных тиомочевины—63.
- Ароян А. А., Хачатрян Н. Х.*, синтез некоторых 1,3-бис(диалкиламиноалкоксиметил)-4-алкоксиметил-аминов—133; синтез некоторых аминоэфиров 5-этил и 5- α -фенилэтилфуран-2-карбоновых кислот—443.
- Африкян В. Г., Маркарян Э. А.*, некоторые аминоэфиры 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот—435.
- Калдрикия М. А.*, синтез некоторых симметричных и несимметричных тиоалкан, би-, три- и тетрааммониевых соединений—55.
- Миджоян О. Л., Бабиян Н. А.*, диалкиламиноалкиловые эфиры метилзамещенных янтарных кислот—359.
- Миджоян О. Л., Гаспарян О. Е.*, некоторые гликолевые эфиры диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот—425.
- Оганджаниян Н. М.*, синтез некоторых симметричных и несимметричных двучетвертичных аммониевых производных фурана—291.
- Татевосян Г. Т., Терзян А. Г., Акопян Ж. Г.*, β -алкил- γ -(2-метилиндол-3-ил)-пропиламины—139.
- Татевосян Г. Т., Экмекджян С. П.*, производные морфина—215.
- Миджоян О. Л.*, см. *Миджоян А. Л.*
- Мушегян Л. Г.*, см. *Тараян В. М.*
- Мушегян Н. Г.*, см. *Азатян В. Д.*
- Мхитарян Р. С., Затикян Л. О.*, изотерма растворимости нитрата цинка в водно-аммиачных растворах при 35° —175.
- Оганджаниян Н. М.*, см. *Миджоян А. Л.*
- Оганесян Э. Е.*, см. *Есаян Г. Т.*

Папин Г. С., см. Манвелян М. Г.

Петросян В. П., о природе диэлектрических потерь в неорганических стеклах—81; определение некоторых энергетических величин для щелочных ионов по структурной модели стекла—3.

Пиренян С. К., см. Варгания С. А.

Саркисян Р. С., см. Абрамян А. А.

Саямян Э. А., см. Манвелян М. Г.

Тараян В. М., *Элиазян Л. А.*, *Дарбинян Г. А.*, полярографическое определение состава пирофосфатного комплекса четырехвалентного церия—333.

—*Мушегян Л. Г.*, к колориметрическому определению рения в присутствии молибдена—407.

Татевосян Г. Т., см. Миджоян А. Л.

Терзян А. Г., см. Миджоян А. Л.

Хачатрян Н. Х., см. Миджоян А. Л.

Чакрян Т. О., см. Довлатян В. В.

Чухаджян Г. А., см. Варгания С. А. и Мацоян С. Г.

Шагбатаян Ш. Л., см. Гюльбудагян Л. В.

Шахназарян Г. М., см. Давгян М. Т.

Экмекджян С. П., см. Миджоян А. Л.

Элиазян Л. А., см. Тараян В. М.

Ըճգեանուր և Ծիգիկական Բիմիա

Ա. Ն. Այշուջյան — Բենզոլի հիդրման հաստատուն պայմաններում մետաղական Նիկելի հատալիզատորի ախտիւթյան փոփոխման ուսումնասիրութիւնը: Հաղորդում | 377

Մ.Տօրգանական և անալիթիկ Բիմիա

Մ. Վ. Դարբինյան — Մազնեզիումի կարբիդաթերմիկ վերականգնումը: Հաղորդում II: Կալցիումի կարբիդով գումմիտի թերմիկ վերականգնման մասին 389

Վ. Մ. Քառայան, Լ. Գ. Մուշեղյան — Ռենիումի կոլորիմետրիկ որոշումը մալիբդենի ներկայութեամբ: Հաղորդում II 407

Օրգանական Բիմիա

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Չուխաջյան — Վինիլացեալիների քիմիան: Հաղորդում XIX. Վինիլացեալիկնային ածխաջրածինների կոնդենսումը կետոնների հետ՝ փոշիացրած նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայութեամբ 413

Վ. Վ. Դովարյան, Ք. Օ. Չաքրյան — Հեազոտություններ հերթիցիդների սինթեզի բնագավառում: Հաղորդում IV: Էթերների գոյացման վրա օրգանական հիմքերի հատալիտիկ ազդեցութեան հարցի շուրջը 417

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Մնջոյան, Օ. Ե. Գասպարյան — Դիալիկիումի նաբացախաթթվի և β-դեալիկիումի նաբացախաթթվի մի քանի դիկոլային էսթերները 425

Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Է. Ա. Մարգարյան — Հեազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XXIII: Ծ-Տեղակալված ֆուրան-2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերները 435

Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Խ. Խայաթոյան — Հեազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: Հաղորդում XXIV: Ծ-Էթիլ- և Ծ-α-ֆենիլէթիլ-ֆուրան 2-կարբոնաթթուների մի քանի ամինաէսթերների սինթեզը 443

Հ ա վ Ե լ վ ա ծ Ե ր

Ցանկ ՀՍՍՌ ԳԱ ՇՏԵՂԵԿԱԿՐԻՅ, ԴԳ XII հատորում զետեղված հոդվածների . . . 451
Հեղինակների ցանկ 459

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- А. А. Алчуджан—Изучение металлического никеля и никеля на окиси алюминия как катализаторов гидрирования. Сообщение I. Изучение особенностей обратимого изменения активности металлического никелевого катализатора при постоянном режиме гидрирования бензола 377

Неорганическая и аналитическая химия

- М. В. Дарбинян — Карбидотермическое восстановление магния. Сообщение II. О термическом восстановлении доломита карбидом кальция 389
В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян — К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена. Сообщение II 407

Органическая химия

- С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян — Химия винилацетиленов. Сообщение XIX. Конденсация винилацетиленовых углеводородов с кетонами в присутствии порошкообразного едкого натра 413
В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян — Исследования в области синтеза гербицидов. Сообщение IV. К вопросу каталитического действия органических оснований на образование сложных эфиров 417
А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян — Некоторые гликолевые эфиры диалкиламиноуксусной и пропионовой кислот 425
А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Э. А. Маркарян — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIII. Некоторые аминовфиры 5-замещенных фуран-2-карбоновых кислот 435
А. Л. Мнджоян, А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян — Исследования в области производных фурана. Сообщение XXIV. Синтез некоторых аминовэфиров 5-этил- и 5-л-фенилэтилфуран-2-карбоновых кислот 443

Приложения

- Указатель статей, опубликованных в XII томе „Известий АН АрмССР, ХН“ 455
Указатель авторов 463