ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 3, 1966

УДК 543.544.2+547.362+547.385.1

Химия винилацетилена

LXXI. Разделение винилацетиленовых карбинолов, ацетиленовых кетоспиртов и их эфиров тонкослойной хроматографией на окиси алюминия

С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян и С. А. Вартанян

С помощью тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия разделены винилацетиленовые карбинолы, ацетиленовые кетоспирты и их эфиры различного строения.

Показана возможность применения данного метода для исследования реакций винилацетиленовых соединений.

Тонкослойная хроматография с незакрепленным слоем адсорбента была использована для разделения гетероциклических соединений [1], аминокислот [2], ацетиленовых спиртов, гликолей [3] и т. д.

В данной работе метод тонкослойной хроматографии с незакреплепленным слоем окиси алюминия был применен для разделения и идентификации винилацетиленовых карбинолов [4], ацетиленовых кетоспиртов и их соответствующих эфиров [5] различного строения, тем самым показана возможность применения данного метода для исследования реакций винилацетиленовых соединений. Полученные данные приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Как видно из таблиц, значения R_F этих соединений хотя отличаются друг от друга в зависимости от их строения, но это отличие колеблется в пределах $\pm 0{,}04-0{,}05$. Намного важнее тот факт, что полученные из винилацетиленовых карбинолов ацетиленовые кетоспирты по величине R_F значительно отличаются от самих винилацетиленовых карбинолов (см. табл. 1 и 2).

Аналогичное явление наблюдается при сравнении величин R_F ацетиленовых кетоспиртов и их соответствующих эфиров.

Интересно отметить тот факт, что при замещении водорода гидроксильной группы каким-нибудь радикалом (CH_3, C_4H_9), величина R_F увеличивается почти вдвое, что позволяет легко разделить эти соединения и контролировать процесс их образования (см. рис. 2 и 3),

В качестве примера нами была изучена реакция получения 8-метилнонин-3-ол-5-она-2 [5].

На рисунке 3 показана хроматограмма данной реакционной смеси, из которой видно, что смесь состоит из непрореагировавшего исходного карбинола (I), полученного ацетиленового кетоспирта (II) и аце-

тата (III), строение которых доказано данными элементарного анализа и ИК-спектров.

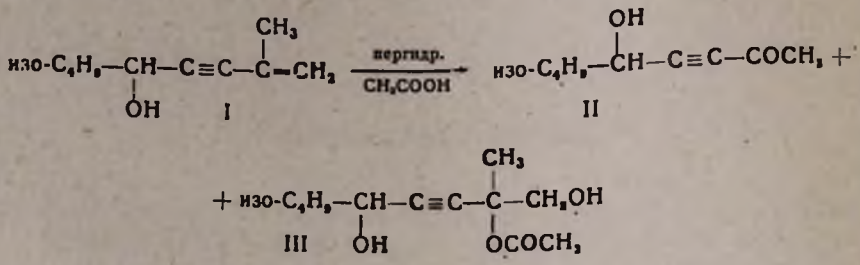
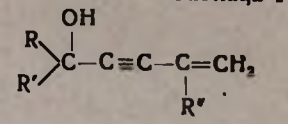


Таблица 1

Значения R_F 

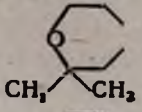
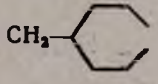
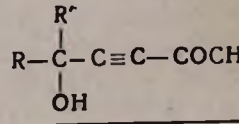
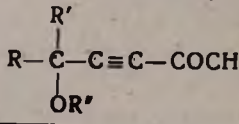
№	Соединения			R_F
	R	R′	R″	
1	н-C_3H_7	H	H	0,76
2	изо-C_4H_9	H	H	0,73
3	CH_3	CH_3	H	0,67
4	CH_3	C_2H_5	H	0,72
5	CH_3	изо-C_4H_9	H	0,75
6			H	0,65
7			CH_3	0,74
8			H	0,78
9			CH_3	0,70

Таблица 2

Значения R_F 

№	Соединение		R_F
	R	R′	
1	н-C_3H_7	H	0,42
2	изо-C_4H_9	H	0,43
3	CH_3	CH_3	0,44
4	CH_3	C_2H_5	0,44
5	CH_3	C_4H_9	0,55

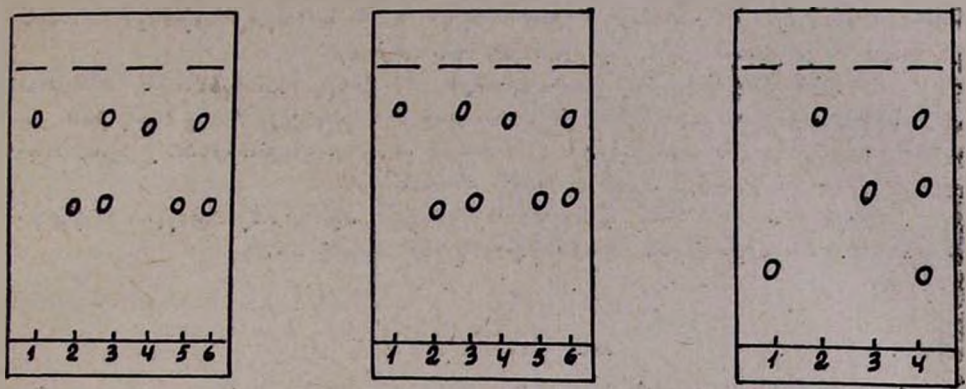
Таблица 3

Значения R_F 

№	Соединение			R_F
	R	R′	R″	
1	H	H	CH_3	0,80
2	C_3H_7	H	CH_3	0,78
3	CH_3	CH_3	CH_3	0,77
4	CH_3	CH_3	C_4H_9	0,75

Экспериментальная часть

В качестве хроматографических пластинок применялись матовые стекла размером 12 × 18 × 0,2 *см*. На них наносился тонкий слой окиси алюминия второй степени активности.



1 2 3

Рис. 1. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): *1* — н-пропилвинилэтинилкарбинол, R_F 0,76 (табл. 1, № 1); *2* — октин-3-ол-5-он-2 (табл. 2, № 1), R_F 0,42; *3* — смесь веществ (табл. 1, № 1 и табл. 2, № 1), R_F 0,76 и R_F 0,42 соответственно; *4* — *t*-бутилвинилэтинилкарбинол, R_F 0,73 (табл. 1, № 2); *5* — 8-метилнонин-3-ол-5-он-2, R_F 0,43 (табл. 2, № 2); *6* — смесь веществ (табл. 1, № 2, и табл. 2, № 2) R_F 0.73 и 0,43 соответственно.

Рис. 2. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): *1* — 5-метоксиоктин-3-он-2, R_F 0,80 (табл. 3, № 2); *2* — октин-3-ол-5-он-2, R_F 0,42 (табл. 2, № 1); *3* — смесь веществ (табл. 2, № 1 и табл. 3, № 2), R_F 0,42 и 0,80 соответственно; *4* — 5-метил-5-бутоксигексин-3-он-2-, R_F 0,75 (табл. 3, № 4); *5* — 5-метилгексин-3-ол-5-он-2, R_F 0,44 (табл. 2, № 3); *6* — смесь веществ (табл. 2, № 3, и табл. 3, № 4), R_F 0,44 и 0,75 соответственно.

Рис. 3. Система растворителей эфир—бензол (2:3) (проявление парами йода): *1* — ацетат (III), R_F 0,21; *2* — винилацетиленовый карбинол (I), R_F 0,73; *3* — ацетиленовый кетоспирт (II), R_F 0,43; *4* — реакционная смесь, R_F 0,21 (III); R_F 0,43 (II) и R_F 0,74 (I).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXXI. Վինիլացետիլենային սպիրտների, ացետիլենային կետոսպիրտների և նրանց եթերների բաժանումը քրոմատոգրաֆիայով բարակ շերտով ալյումինիումի օքսիդի վրա

Ս. Ա. Մելիոյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամագործյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ծուլց է տրված չամրացած, բարակ շերտով ալյումինիումի օքսիդի վրա քրոմատոգրաֆիական միջոցով տարբեր կառուցվածքի վինիլացետիլենային սպիրտների, ացետիլենային կետոսպիրտների և նրանց համապատասխան եթերների միմյանցից բաժանելու հնարավորությունը։

Բաժանումը կատարվում է ապակյա թիթեղի վրա, որպես լուծիչ օգտագործելով եթերի և բենզոլի խառնուրդը 2 : 3 հարաբերությամբ։ Կետերն ի հայտ են բերվում յոդի գոլորշիների օգնությամբ։

Բերված են տարբեր կառուցվածքի 10 վինիլացետիլենալին միացությունների քրոմատոգրաֆիական հաստատունները (R_F)։ Ցույց է տրված, որ վինիլացետիլենալին ապիրտների OH-խմբի չրածնի փոխարինումը որևէ ռադիկալով հանգեցնում է R_F-ի կրկնակի մեծանալուն։

Ցույց է տրված նաև վինիլացետիլենալին միացությունների ռեակցիաների ուսումնասիրության հնարավորությունը տվյալ մեթոդով։

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. A. Mistrukow*, Coll. 26, 2071 (1961).
2. *M. Motter*, Anal. Chim. Acta, 13, 46 (1955).
3. *А.А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Ю. А. Титов, И. С. Левина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 657.
4. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, 1938, 683.
5. *С. А. Вартанян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18 200 (1965).