

ХИМИЯ ВИНЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХІІІ. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ, АЦЕТАТОВ И ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. А. МЕЛКОНЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Методом тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия разделены ацетиленовые кислоты, ацетаты и эфиры винилэтинилкарбинолов различного строения.

Показано, что при окислении эфиров винилацетиленовых карбинолов перекисью водорода в уксусной кислоте, наряду с ожидаемой ацетиленовой кислотой образуются также соответствующие ацетаты.

Приведены значения R_F 18 ацетиленовых и винилацетиленовых соединений.

Обычно разделение непредельных соединений методом тонкослойной хроматографии осуществляется на слоях силикагель—гипс или кизельгур—гипс, импрегнированных различными жидкими фазами: силиконовым маслом, полиэтиленгликолем с нитратом серебра, керосином и т. д. [1]. Иногда применяется гидрирование, бромирование или окисление этих соединений непосредственно на хроматографической пластинке [2]. Эти методы довольно трудоемки, требуют много времени, и, что очень нежелательно, исходные непредельные соединения не могут быть регенерированы.

В последнее время для разделения и идентификации ненасыщенных соединений был применен метод тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия [3]. В предыдущих работах [4, 5] нами были показаны аналитические и препаративные возможности данного метода при исследовании различных соединений непредельного ряда.

В продолжение этих работ в настоящей статье рассматривается хроматографическое поведение некоторых ацетиленовых кислот, ацетатов и эфиров винилацетиленовых карбинолов на тонком незакрепленном слое окиси алюминия. Значения R_F этих соединений приведены в таблицах 1, 2 и 3. Величины R_F ацетиленовых кислот (табл. 1) несколько отличаются друг от друга в зависимости от строения кислот, что позволяет осуществить качественное и количественное разделение данных кислот.

Как видно из таблицы 2, в отличие от ацетиленовых кислот ацетаты, содержащие тройную связь, имеют почти одинаковые значения R_F .

Таблица 1

Значение R_F ацетиленовых кислот
 $ROCR'R''C \equiv CCOOH$

R	R'	R''	R_F
CH ₃	H	H	0,40
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,51
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,43
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,49
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,47
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	0,54

Таблица 2

Значение R_F ацетатов
 $ROCR'R''C \equiv CC(CH_3)(OCOCH_3)CH_2OH$

R	R'	R''	R_F
CH ₃	H	H	0,22
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,26
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,24
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,27
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,26
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	0,27

То же самое наблюдается при рассмотрении значений величин R_F эфиров соответствующих винилацетиленовых карбинолов (табл. 3).

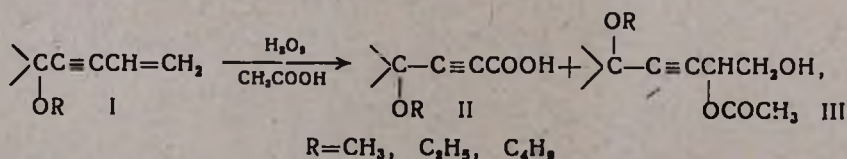
Таблица 3

Значение R_F эфиров винилацетиленовых
карбинолов $CH_2=CHC \equiv CCRR'OR''$

R	R'	R''	R_F
H	H	CH ₃	0,62
H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	0,67
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,68
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	0,64
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,64
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	0,68

Величины R_F этих трех систем значительно отличаются между собой (табл. 1, 2 и 3); это обстоятельство дает возможность успешно разделить данные соединения при их совместном присутствии в реакционной смеси.

Ранее нами было показано [6], что при окислении эфиров винилацетиленовых карбинолов перекисью водорода в уксусной кислоте получают ацетиленовые кислоты. Предполагалось, что наряду с кислотами, в условиях реакции, образуются также соответствующие ацетаты по следующей схеме:



Хроматографическое исследование показало, что реакционная смесь состоит из непрореагировавшего исходного эфира винилацетиленового карбинола I, ацетиленовой кислоты II и ацетата III.

Экспериментальная часть

Работа проводилась по ранее описанному методу [5], на стеклянной пластинке размером $13,5 \times 18,0$ см, в тонком, незакрепленном слое окиси алюминия для хроматографии II степени активности. Применялась система растворителей эфир—бензол—уксусная кислота (1:1:0,5). Проявление хроматограмм проводилось парами йода.

Препаративное разделение компонентов реакционной смеси осуществлялось нанесением разделяемой смеси вдоль стартовой линии в виде сплошной полосы. Образовавшиеся после проявления хроматограмм зоны отдельных компонентов снимались вместе с окисью алюминия и тщательно промывались диэтиловым эфиром на воронке из пористого стекла (№ 3) при отсасывании водоструйным насосом.

После удаления растворителя строение чистых компонентов устанавливалось по элементарному анализу и ИК спектрам.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 XII 1966

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԵՒ ՔԻՄԻԱ:

ԼXXXIII. ԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ, ԱՑԵՏԱՏՆԵՐԻ ԵՎ

ՎԻՆԻԼՔԵՏԻԼԿԱՐԲԵՆՈԼՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆԱ

Ս. Ա. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Այլումինիումի օքսիդի չամրացված շերտով նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի մեթոդն օգտագործված է տարբեր կառուցվածքի ացետիլենային մի շարք թթուների, ացետատների և վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերների զատման համար:

Ուսումնասիրված է քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերների օքսիդացման ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ սպասվելիք ացետիլենային թթուների հետ միաժամանակ առաջանում են նաև համապատասխան ացետատներ:

Բերված են 18 ացետիլենային և վինիլացետիլենային միացությունների քրոմատոգրաֆիական հաստատունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lindsey, Lab. Pract., 13, 284 (1964); D. C. Mallins, H. K. Mangold, J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 576 (1960); H. P. Kaufmann, V. Su Ko, Fette u. Seifen, 63, 828 (1961).
2. H. P. Kaufmann, Z. Makus, T. H. Khoe, Fette u. Seifen, 64, 1 (1962).
3. E. A. Mistrukow, Coll., 26, 2071 (1961); A. A. Ахрем, А. И. Кузнецова, Ю. С. Тутов, И. С. Левина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 657; J. Kučera, Coll., 28, 1341 (1963).

4. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 184 (1964).
5. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 32 (1965).
6. С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 19, 199 (1966).
7. С. А. Вартанян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 348 (1964).