

ALUMINIUM SULFATE COMPLEX WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE AND ITS APPLICATION IN A PROCESS OF NATURAL LEATHER TANNING

S. M. MARKARIAN, V. M. TADEVOSSIAN and V. A. PETROSSIAN

A stable complex of aluminum sulfate with hexamethylenediamine suitable as a tanning agent for improvement of hydrophobicity as well as other physical and mechanical properties of natural leathers has been prepared.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян А. А., Петросян В. А. — Кожевенно-обувная промышленность, 1986, № 9, с. 45.
2. Рейтер Л. Г., Померанц Г. Б. — Координационная химия, 1985, т. 2, вып. 12, с. 1677.
3. Киракосянц М. Х. — Применение солей алюминия при дублении. М., Легкая индустрия, 1978, с. 42.
4. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. — Лабораторный практикум химии и технологии кожи и меха. М., Легкая и пищевая промышленность, 1982, с. 196, 236, 237.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 54—58 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.944

ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БРОМИРОВАННЫХ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

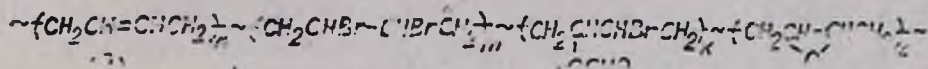
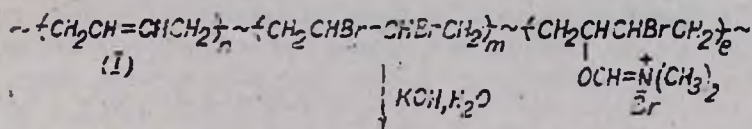
В. А. ПЕТРОСЯН, А. И. БОШНЯКОВА и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 12 V 1987

Ранее сообщалось о модификации бутадиеннитрильных каучуков введением в их состав различных функциональных групп—дигалогидных, иммонневых, формильных, гидроксильных—путем бромирования в диметилформамиде (ДМФА) и последующего выделения продукта «пассивными» (диэтиловый эфир и др.) [1] или «активными» (вода, метиловый спирт) [2—3] осадителями.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования модифицированных продуктов, полученных при осаждении бромированных в ДМФА при $-10+60^{\circ}$ бутадиеннитрильных каучуков из реакционных смесей водным раствором гидроксида калия. Взаимодействие образовавшихся иммонневых и формильных групп с гидроксидом калия приводит к образованию звеньев, содержащих эпоксидные группы:



где $m+n+l$ (73,3 для СКН-26 и 60 для СКН-40)—количество бутадиеновых звеньев в исходном сополимере, мол.%. Значения n , m и l для бромированных полимеров, осажденных нейтральным осадителем и водой, приведены в [1, 2]. В схеме пропущены элементарные звенья акрилонитрила, которые не участвуют в реакциях.

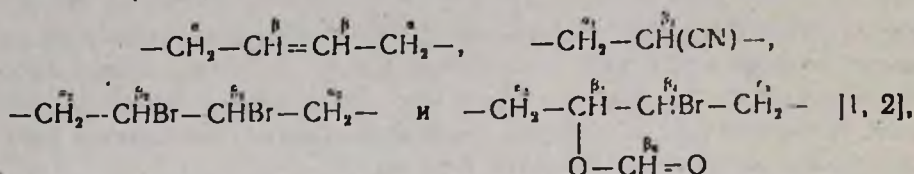
Условия бромирования, методы осаждения и исследования продуктов описаны в работах [1, 2]. Определение эпоксидных групп в продуктах проводили согласно работе [4]. Продукты эпоксидирования бромированных в ДМФА нитрильных каучуков качественно изучались методом ИКС модифицированных продуктов, полученных в различных условиях осаждения, при этом использовались спектры модельного соединения [5].

Согласно работе [5], эпоксидные группы с высокими выходами образуются при взаимодействии формильных групп с гидроксидом калия. Продукт II был получен двумя путями: прямым осаждением продукта бромирования I 20% водным раствором гидроксида калия и переосаждением продуктов гидролиза [2] из диметилформамидных растворов водным раствором гидроксида калия.

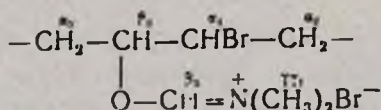
В ИК спектрах продуктов II, полученных прямым осаждением бромированных каучуков водным раствором гидроксида калия, по сравнению со спектрами продуктов I и гидролиза, сохраняется относительная интенсивность поглощений в областях 975 и 2245 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{}$ и $\text{C}=\text{N}$ в непрореагировавших звеньях бутадиена и акрилонитрила). Наблюдается снижение интенсивности поглощений в областях 560 , 1170 и 1725 см^{-1} ($\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $-\text{HC}=\text{O}$, соответственно в звеньях прямого бромирования и содержания формильных групп). В спектрах отсутствуют поглощения при 2445 и 2785 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ и $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ в звеньях, содержащих иммониевые группы [1, 2]). Характерным для ИК спектров продуктов II, в отличие от спектров исходного продукта и продукта гидролиза, является появление новых поглощений в областях 890 и 1245 см^{-1} , обусловленное образованием эпоксидных групп [6]. Указанные поглощения, но со сравнительно меньшей интенсивностью, наблюдаются также в ИК спектрах продукта, полученного переосаждением продукта гидролиза водным раствором гидроксида калия. В этих спектрах также отсутствуют поглощения, характеризующие звенья, содержащие иммониевые группы.

В ИК спектрах продуктов II, двукратно осажденных водным раствором гидроксида калия, несколько усиливается интенсивность поглощений при 890 и 1245 см^{-1} , что объясняется углублением процесса эпоксидирования.

В ЯМР спектрах продуктов II, выделенных прямым осаждением продуктов бромирования водным раствором гидроксида калия, по сравнению со спектрами продуктов I, кроме сигналов при 1,96 м. д. (δCH_2), 2,07 м. д. (δCH_2), 2,03 м. д. (δCH_2), 2,28 м. д. (δCH_2), 2,70 м. д. (δCH), 3,87 м. д. (δCH), 4,46 м. д. (δCH), 5,22 м. д. (δCH), 5,60 м. д. (δCH) и 8,33 м. д. (δCH) в



присутствуют также сигналы при 2,69 (δCH) и 3,07 м. д. (δCH) в $\text{R}_1\text{—CH—CH—R}_2$ [7]. Однако отсутствуют сигналы при 2,74 (δCH_2), 2,90 (δCH_2) и 8,06 м. д. (δCH), соответствующие химическим сдвигам протонов иммониевых группировок в



Таким образом, изучение ИК и ЯМР спектров продуктов бромирования в ДМФА нитрильных каучуков, осажденных водным раствором гидроксида калия, показало, что выделение полимера сопровождается гидролизом иммониевых группировок с последующим эпексидированием образовавшихся при гидролизе формильных групп. Остальные звенья макромолекул бромированных каучуков—акрилонитрильные, непрореагировавшие бутадиеновые и звенья прямого бромирования, как и в случае гидролиза [2] и алкоголиза [3], не претерпевают изменений.

Характерно, что продукты II, полученные обоими описанными выше путями, при нагревании не теряют массы и не выделяют ДМФА. Переосаждение этих продуктов водой также не приводит к потере массы, изменению элементного состава и эпексидных групп. Вышеизложенное свидетельствует о полном превращении иммониевых группировок в формильные и эпексидные группы при выделении продуктов бромирования водным раствором гидроксида калия.

Содержание функциональных групп в продуктах эпексидирования бромированных нитрильных каучуков количественно оценивали аналитическим способом с использованием значений n , m и l (полученных при осаждении продуктов бромирования нейтральным осадителем [1]) по анализу —NC—CH— групп, результатов элементного анализа (углерод и бром) и по изменению массы продуктов эпексидирования. Результаты, полученные различными методами, удовлетворительно совпадают. В таблице приведены среднеарифметические значения K и E , определенные вышеуказанными методами.

По данным таблицы, уменьшение количества иммониевых группировок в бромированных нитрильных каучуках (от 31,79 до 7,96 мол.%) приводит к повышению степени превращения в эпоксидные (от 33,60 до 46,23%).

Таблица

Некоторые характеристики продуктов эпексидирования бромированных в диметилформамиде нитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Содержание модифицированных бутадиеновых звеньев в исходных бромированных каучуках, мол. %			Степень эпексидирования по отношению к исходным каучукам, %	Содержание в продуктах эпексидирования, %			Содержание эпоксидных и формильных групп в продуктах эпексидирования, мол. %	
	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>l</i>		углерода	бр. ат.	эпоксидных групп	<i>K</i>	<i>E</i>
СКН-40	11,35	20,78	27,86	106,67	40,79	42,99	3,36	18,31	9,55
	8,61	28,86	22,53	121,06	37,92	48,38	2,73	14,08	8,45
	8,61	28,86	22,53	114,55**	38,61	47,70	3,89	11,14	11,39
	5,64	37,82	16,54	136,64	34,84	53,59	2,10	9,70	6,84
	3,95	45,42	10,63	150,14	32,58	57,57	1,37	6,02	4,61
	1,99	50,05	7,96	159,89	31,27	59,79	1,05	4,28	3,68
СКН-26	11,85	29,66	31,79	139,90	36,58	49,75	3,26	21,11	10,68
	8,30	38,09	26,91	156,96	33,92	54,28	2,63	17,67	9,24
	5,58	48,45	19,27	173,69	31,44	59,06	2,10	11,60	7,67
	3,70	56,81	12,79	188,86	29,62	62,55	1,47	7,18	5,61
	1,86	62,26	9,18	198,01	28,34	64,64	1,05	4,84	4,34

* Обозначения *n*, *m*, *l* и *K* в таблице и тексте аналогичны обозначениям [1].
 $E = l - K$.

** Продукт двукратного осаждения водным раствором гидроксида калия.

Таким образом, в зависимости от характера отношения выбранного осадителя к иммониевым группировкам, содержащимся в продуктах бромирования нитрильных каучуков в среде диметилформамида, можно целенаправленно модифицировать полученные продукты введением в их состав различных количеств дигалогидных, иммониевых, формоксидных, гидроксильных и эпоксидных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
2. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
3. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.

4. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., Химия, 1972, с. 51.
5. Roocker A. De., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chem. Belge, 1970, v. 71, p. 531; US. Pat. 3714211 (1973).
6. Гонсовская Т. Б., Пономорев Ф. Г., Полуэктов П. Г. Хватов Л. К. — Эпокс. мономеры и эпокс. смолы, Баку, ЭЛМ, 1975, с. 250.
7. Bridgel — Handbook of MMK spectral parameters, Heyden, Inc. v. 2, p. 386.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 58—59 (1989 г.)

УДК 581.192+547.918

ВЕРБАСКОЗИД ИЗ TEUCRIUM HYRCANICUM L.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Э. ГАЧ-БАЙТЦ и Л. РАДИЧ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

Поступило 2 XI 1987

Продолжая исследование химического состава надземной части *Teucrium hyrcanicum* L. (Lamiaceae), собранной в Кафанском районе Арм. ССР [1, 2], мы изучили водную фракцию фильтрата сгущенного метанольного экстракта растения, который предварительно был разбавлен водой (1:2) и промыт последовательно бензолом, хлороформом и этилацетатом.

Хроматографией водной фракции на колонках с полиамидом (элюент—вода), затем трехкратно на колонках с силикагелем (элюент—этилацетат—метанол—вода, 90:7:3) и препаративной ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (система растворителей этилацетат—метанол—вода, 9:1:0,5 с 4-кратным пробегом элюента) был получен главный компонент (гликозид)—светло-желтое кристаллическое вещество состава $C_{19}H_{36}O_{15}$, т. пл. 227—230° (метанол) $[\alpha]_D^{25}$ —75,3 (0,51; метанол); R_f 0,66 (Silufol UV-254, этилацетат—метанол—вода, 7:2:1).

Вещество на хроматограмме в УФ свете имеет фиолетовую окраску. Желтая окраска, возникающая при обработке хроматограммы бензидиновым реагентом, со временем переходит в коричневую. Ванилиновый реагент окрашивает вещество в желтый цвет, а 9% водный раствор хлорного железа—в бирюзово-черный.

Щелочным гидролизом гликозида 2% NaOH (6 ч под слоем эфира при комнатной температуре) с последующим подкислением реакционной смеси и экстракцией гидролизата эфиром и бутанолом получено из эфирного извлечения кристаллическое светло-коричневое вещество с т. пл. 192—193° (из бензола), идентифицированное по масс-спектру и ТСХ с 3,4-диокси-*транс*-коричной (кофейной) кислотой. Сухой остаток бутанольной фракции гидролизован 1% H_2SO_4 (3 ч, 100°), получены 3,4-диокси- β -фенилэтанол (идентифицирован по т. пл., ТСХ и масс-спектрометрически), рамноза и глюкоза (БХ).