

5. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
6. Авт. свид. 852860 (1981), СССР /Петросян В. А., Акопян Г. В., Чобанян Р. М. — Бюлл. изобр. 1981, № 29.
7. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
8. Робертс Дж. Касерио М. — Основы органической химии. М., Мир, 1978, т. 2, с. 71.
9. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 125—128 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.846

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА. III.

Э. Г. ШАМАМЯН, С. М. АТАШЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 VII 1987

Количественное определение элементов в органических соединениях обычно проводится весовым способом после пиролитического разложения навески в замкнутой системе на специальной [1—4] или микроаналитической установках с внешним нагревом в токе кислорода [5, 6].

В работах [7, 8] предложено помещать элемент нагревания внутри трубки для сжигания и для определения С и Н навеску вещества быстро сжигать в реакторе горизонтального или вертикального типа, сделанном из «молибденового» стекла или стекла «пирекс» [8].

Последний метод имеет ряд недостатков: вследствие нахождения элемента нагревания внутри реактора часто происходит растрескивание стекла при перегорании хромоникелевой спирали, трудно обеспечивается герметичность пришлифованных стеклянных кранов, требуется большая осторожность при размещении навески внутри спирали, приходится работать с защитным стеклом.

В настоящей работе описывается усовершенствованный прибор для определения С и Н окислительной деструкцией вещества путем быстрого его сжигания в закрытой системе. Прибор состоит из двух частей: металлического мембранного переключателя (5) для распределения потоков газа с четырьмя герметичными кранами (1—4) и реакционной камеры (7), изготовленной из кварцевой пробирки (рис.).

Мембранный переключатель такой конструкции был использован ранее [2, 9, 10] для подключения системы разложения к хроматографу. Используемые в нем резиновые клапаны, обеспечивая герметичность, являются источником ошибки и нуждаются в частой замене.

Как показали наши опыты, сжигание вещества в кварцевой пробирке в присутствии KMnO_4 приводит к занижению данных о содержании С и Н (табл. 1), что является результатом неполного сгорания вещества вследствие затрудненной конвекции в пробирке сгорания и частичного поглощения CO_2 промежуточно образующимся K_2MnO_4 . Поэтому подачу кислорода в пробирку сгорания мы осуществляли через кварцевый капилляр, что обеспечивало полное сгорание вещества и правильность результатов анализа.

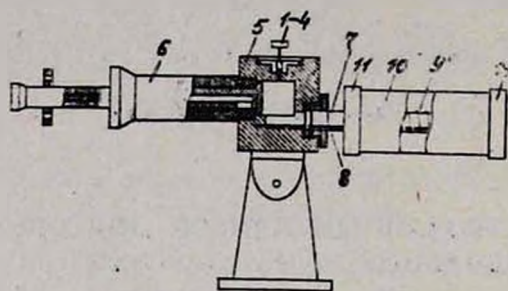


Рис.

Реакционная камера, состоящая из кварцевой пробирки, присоединена к мембранному переключателю втулкой и впервые использованной нами тефлоновой прокладкой, которая также обеспечивает герметичность и действует достаточно долго. Использование внешнего обогрева электропечи упрощает способ и делает его более безопасным. Изготовленная нами электропечь состоит из подогревающей хромоникелевой спирали (9) (длина 170 мм, диаметр 13 мм), металлического корпуса (10) и крышек (11). При силе тока 18—20А через 15—20 с в системе достигается температура 1000—1050°. Поддержанию этой температуры способствуют многократная обмотка спирали асбестом и теплоизоляция корпуса печи асбестовой ватой. Корпус печи с двух сторон закрыт крышками, задняя—глухая, передняя имеет отверстие, куда помещается кварцевая трубка.

Преимущество предложенного нами прибора состоит в простоте конструкции и продолжительности срока действия. Мембранные краны в отличие от резиновых мембран благодаря тефлонным клапанам обеспечивают полную герметичность системы. При этом обеспечивается абсолютная инертность самой мембраны. Последовательное расположение четырех кранов дает возможность одновременной подачи кислорода (для заполнения реакционной камеры) и гелия, что позволяет образовавшиеся продукты сжигания в дальнейшем анализировать хроматографически. Кроме того, имеется возможность автоматизировать работу кранов. При каждой подаче навески нарушается герметичность системы, поэтому прибор снабжен сконструированным нами приспособлением последовательной подачи до десяти навесок, что ускоряет анализ.

Методика определения. Общая схема подготовки прибора к анализу описана в [8]. Навеску твердого органического вещества (2—5 мг)

помещают в лодочку из алюминиевой фольги, вносят немного катализатора (продукт термического разложения перманганата калия), переносят лодочку на дно кварцевой пробирки и герметично закрывают. При открытых кранах 1 и 3 систему продувают кислородом со скоростью 120—130 мл/мин, закрывают сначала кран 3, затем 1 и к системе присоединяют заранее взвешенные поглотительные аппараты. Сожжение проводят при закрытых кранах при 1000—1050° в течение 40—45 с. По истечении этого времени открывают сначала кран 1, а затем 3 и в течение 5 мин выдувают продукты сжигания из реакционной камеры током кислорода. Краны закрывают, поглотительные аппараты отсоединяют и взвешивают. В табл. 2 приведены результаты анализа некоторых твердых веществ.

Таблица 1

Результаты микроопределения С и Н в сахарозе ($n=9$)

С, %		$\bar{X}$	S	ε	Н, %		$\bar{X}$	S	ε
вычислено	найдено				вычислено	найдено			
42,12	39,15	37,73	1,13	0,83	6,48	5,80	5,56	0,24	0,20
	36,40					5,64			
	38,13					5,32			
	39,30					5,70			
	36,75					5,88			
	37,10					5,70			
	37,35					5,50			
	38,80					5,44			
	36,64					5,10			

Таблица 2

Результаты микроопределения С и Н в различных твердых соединениях
($n=8-10$, $m=2-5$ мг)

Вещество	С, %	$\bar{X}$	S	ε	Н, %	$\bar{X}$	S	ε
	вычислено				вычислено			
Сахароза	42,12	42,20	0,178	0,142	6,48	6,62	0,166	0,136
Антрацен	94,26	94,34	0,23	0,16	5,74	5,91	0,27	0,203
Адипиновая кислота	49,31	49,32	0,17	0,135	6,85	6,99	0,168	0,126
Щавелевая кислота	19,04	19,25	0,10	0,075	4,76	4,83	0,13	0,10
Терефталевая кислота	57,79	57,84	0,182	0,13	3,61	3,72	0,163	0,13

n — число определений, $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение, S — стандартное отклонение, ϵ — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

Общая продолжительность анализа 20—22 мин. Ошибка определения $\pm 0,3$ абс. %.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чумаченко М. Н., Левина Н. Б. — ДАН СССР, 1968, т. 180, № 4, с. 894.
2. Чумаченко М. Н., Вардересян Г. Ц., Егорушкина М. В. — ЖАХ, 1976, т. 31, № 8, с. 1533.
3. Чумаченко М. Н., Зульфугаров Э. А., Гусейн-Заде С. М. — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 321.
4. Осадчий В. Д. — РЖХим, 1986, 3Г 430.
5. Kozłowski E., Sićowska-Zyskowska E. — Microchim. acta, 1980, v. 1, № 1—2, p. 51.
6. Филипович М. Н. — Вестн. Киев. политех. ин-та, хим. машиностр. и технол., 1980, № 17, с. 22.
7. Kozłowski E. — Chem. Anal., 1971, v. 19, № 1, p. 99, 835.
8. Абрамян А. А., Шамалян Э. Г., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 39.
9. Чумаченко М. Н., Твердюкова Л. Б. — ДАН СССР, 1962, т. 142, № 3, с. 612.
10. Пахомова И. Е., Чумаченко М. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, т. 11, № 7, с. 1138.

Армянский химический журнал, т. 42, № 2, стр. 128—130 (1989 г.)

УДК 547.92

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУР АЛКАЛОИДОВ

XI. НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОЛАСОДИНА

Н. С. КАМАЛЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 I 1987

Соласодин (I)—продукт кислотного гидролиза гликоалкалоидов соласонина, соламаргина, соласодамина [1]—проявляет противовоспалительную активность [2], является сырьем для производства кортизона [3] и синтезов в ряду стероидных алкалоидов [4—7].

Нам представлялось целесообразным получение N-замещенных производных соласодина для сравнительной оценки противовоспалительных свойств. С целью облегчения замещения при атоме азота и устранения инактивирующего влияния геминального к нему кислородного атома мы осуществили восстановление соласодина алюмогидридом лития до дигидросоласоденола (II) по известному методу [8]. Необходимый для этого исходный соласодин был выделен нами из надземной части паслена дольчатого (*Solanum laciniatum* Ait.), выращенного гидропонически в Институте агрохимических проблем и гидропоники АН Арм.ССР.

Дигидросоласоденол легко взаимодействовал с акрилонитрилом с образованием N-β-цианэтилдигидросоласоденола (III); последний был восстановлен алюмогидридом лития до соответствующего γ-аминопропилдигидросоласоденола (IV). Попытки конденсации дигидросоласоденола с формальдегидом и вторичными аминами (диэтиламинном, пиперидином, морфолином, пирролидином) в условиях реакции Манниха привели к одному и тому же продукту V состава C₂₈H₄₅NO₂, образу-