

Ю. ЛИЛЛЕ, Т. ПЕХК, Х. КУНДЕЛЬ, Л. БИТТЕР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОВОЙ ГРУППЫ СОЕДИНЕНИЙ В СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛАХ

O. LILLE, T. PEHK, H. KUNDEL, L. BITTER. UUE OHENDITEGRUPI MAARAMINE POLEVKI-VIFENOOLIDES

O. LILLE, T. PEHK, H. KUNDEL, L. BITTER. DETERMINATION OF A NOVEL GROUP OF COMPOUNDS IN OIL SHALE PHENOLS

При спектральном исследовании газохроматографических фракций метиловых эфиров сланцевых фенолов всегда встречаются соединения, интенсивно поглощающие при 240—260 нм в УФ-области спектра [1-4]. На основе этого свойства, а также по поведению их при хроматографировании на тонком слое окиси алюминия и силикагеля, учитывая данные [5], эти соединения первоначально считались метоксибензофуранами. Авторы настоящего сообщения решили определить структуру одного представителя этого класса фенолов, названного в предыдущих работах по времени удерживания компонентом 3,03 (в виде метилового эфира на апыезоне М, 180°С, значение t_R указано относительно метилового эфира резорцина).

Исходные фенолы извлекались из подсмольной воды камерных печей и метилировались. По данным газожидкостной хроматографии содержание компонента 3,03 составляло 5,8%. Метиловые эфиры ректифицировались в колонне эффективно в 17 ТТ. При температуре 96° (2 мм рт. ст.) выделялась фракция (0,6% на исходные фенолы), содержащая около 40% компонента 3,03. Эта фракция методом газожидкостной хроматографии разделялась на колонке с апыезоном М (560×0,3 см) при температуре 150° и в результате выделялось около 70 мг исследуемого вещества.

Характеристика выделенного вещества следующая:

содержание основного вещества — 95%;

I_C (индекс Ковача) — 1373 ($10 \frac{\partial I_C}{\partial T} = 3,45$);

температура кипения (по I_C) — 248°;

М (по $I_C = f(M)$ для метиловых эфиров 5-алкилрезорцинов) — 162;

элементарный состав (на приборе модели 1102 фирмы «Карло Эрба»):

С — 72,37%, Н — 7,48%, О — 20,14%;

брутто-формула — $C_{9,8}H_{12,1}O_{2,0}$;

УФ-спектр (этанол) — максимумы 256, 300 нм, $\epsilon_{256}/\epsilon_{300} = 4,4$;

ИК-спектр (КВг) — 696 (сл), 717 (сл), 838 (сп), 909 (сп), 927 (сп), 987 (сп), 1031 (сп), 1058 (сп), 1073 (сп), 1155 (с), 1204 (с), 1250 (сл), 1293 (сп), 1312 (сп), 1339 (сп), 1404 (сп), 1428 (сп), 1460 (сп), 1597 (с) cm^{-1} .

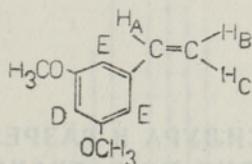
Вид УФ-спектра указывал на дополнительное сопряжение с ароматическим ядром неизвестной функциональной группы (по сравнению с

Данные ^1H -спектра для исследуемого соединения (1)

Атом водорода	Сигнал, м.д.		Количество атомов	$ J $ гц
	определен	рассчитан *		
OCH_3	3,70	3,72	6	
H_B	5,17	5,16	1	$J_{BC}=1$
H_C	5,63	5,66	1	$J_{CA}=18$
H_D	6,25	6,28	1	$J_{DE}=2$
H_E	6,42	6,39	2	
H_A	6,58	6,64	1	$J_{AB}=11$

* По данным для диметилового эфира резорцина [6] и винильной группы [7].

сопряжением в метиловых эфирах фенолов). ИК-спектр был схож с спектрами метиловых эфиров 5-алкилрезорцинов, но полосы 987, 909 и 717 указывали на присутствие двойной связи. Структура исследуемого соединения была окончательно определена на основании ^1H -спектра (таблица); соединение оказалось 3,5-диметоксистиролом (1)



(1)

Образование соединений, содержащих сопряженную с ароматическим ядром двойную связь, было нами показано уже при пиролизе 5-гептилрезорцина [8]. Теперь понятно, почему содержание компонента 3,03 в водорастворимых фенолах камерных печей (около 6%) значительно выше, чем в водорастворимых фенолах генераторной или туннельной смол (около 2%) [9].

Найденный тип соединений не является единственным среди фенолов (и их метиловых эфиров), сильно поглощающих около 240—260 нм, поскольку подобные соединения встречаются среди компонентов, выходящих из хроматографической колонны раньше компонента 3,03. Содержание компонентов указанного типа в водорастворимых фенолах по-разному зависит от степени извлечения фенолов из смолы водой [9]. Поэтому, по всей вероятности, фенолы (и их метиловые эфиры) с абсорбционным максимумом 240—260 нм включают одно- и двухатомные фенолы, содержащие сопряженную с ароматическим ядром двойную связь, а также гидроксibenзофураны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Тр. Ин-та сланцев, вып. 15, Л., (1966), с. 300.
2. Кундель Х., Лилле Ю., Бюл. Сланцевая и химическая пром-сть, 1966 (4), 25 (Таллин).
3. Кундель Х., Лилле Ю., Бюл. Горючие сланцы, № 2—3, 35 (1967).
4. Кундель Х., Лилле Ю., Тр. Ин-та сланцев, вып. 17, Л., (1968), с. 130.
5. Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, № 63, 90 (1955).
6. Zweig A., Lehnsen J. E., Lancaster J. E., Neglia M. T., J. Am. Chem. Soc., 85, 3940 (1963).
7. Jackman L. M., Sternhall S., Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1969, p. 224.

8. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Пурре Т. А., Биттер Л. А., Химия твердого топлива, № 3, 127 (1972).
9. Kundel H., Kuni 350° C keevate põlevkivi kahealuseliste fenoolide uurimine. Kand. diss., Tln., 1968, lk. 135—169.

НИИС Институт сланцев
Институт кибернетики
АН Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/V 1972

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 22. KOIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1973. NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 22
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1973. № 1

УДК 551.733+565.33(474.5)

Л. САРВ

РАСЧЛЕНЕНИЕ СИЛУРА В РАЗРЕЗЕ СКВАЖИНЫ КАЛВАРИЯ ПО ОСТРАКОДАМ

L. SARV. KALVARIA PUURAUGU SILURI KINTIDE LIIGESTUS OSTRAKOODIDE LEVIKU PONJAL

L. SARV. THE OSTRACODE SUBDIVISION OF THE SILURIAN IN THE KALVARIA BORING

В связи с изучением стратиграфии и фауны силура Прибалтики, проводимым Институтом геологии АН ЭССР, нами был опробован для установления распространения остракод разрез скв. Калвария (Южная Литва). Пользуясь случаем, автор выражает искреннюю благодарность руководству Управления геологии СМ ЛитССР за предоставленную возможность изучить керн этой скважины.

Скв. Калвария располагается на границе распространения двух фациальных типов силурийских отложений — терригенных отложений Балтийской синеклизы и карбонатных отложений северо-западного склона Белорусско-Мазурской антеклизы (Пашкевичюс, 1968). Силур, вскрытый здесь в интервале * 696,7—860,0 м, представлен в основном светло- или зеленовато-серыми глинами, глинистыми или известковистыми мергелями с прослоями и линзами известняков. Весь разрез содержит много брахиопод, мшанок, остракод и других беспозвоночных.

Впервые силурийская часть разреза скв. Калвария была расчленена в 1961 г. В. Коркутисом, Н. Юревичюте и др. на основе данных И. Пашкевичюса.

В опубликованных работах сведения о силуре разреза Калвария весьма скудные. И. Пашкевичюс (1962) упоминает о присутствии здесь

* Глубины залегания пород даются в этой статье по маркировке керна скважины без учета поправок карротажа (см. рисунок).

Распространение остракод в разрезе скважины Калвария. →
Прерывистые линии — вероятное распространение видов остракод; цифры в скобках на левой стороне колонки — глубины по данным карротажа.