

ВЕРА ПУНГА, А. ФОМИНА, З. ДЕГТЕРЕВА, ВИЛЬЯ ПАЛУ

## О ПРОДУКТАХ ГИДРОЛИЗА ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОТ — ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ АЗОТНОКИСЛОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ КЕРОГЕНА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

При исследовании сложных органических соединений с целью получения более упрощенных структур используют гидролитическое расщепление.

Гидролиз сложных эфиров с образованием карбоновых кислот и спиртов проходит как в щелочной, так и в кислой средах. Для кислотного гидролиза требуются только каталитические количества кислоты, тогда как для щелочного омыления необходимы эквивалентные количества щелочей, так как щелочи действуют не только каталитически, но и образуют с карбоновыми кислотами соли, которые выводятся из равновесной реакции [1].

Скорость омыления сложных эфиров как в щелочной, так и в кислой среде зависит от строения остатков карбоновой кислоты и спирта. Расщепление затрудняется при наличии разветвления углеродной цепи по соседству со сложноэфирной группой, от строения заместителя и т. д. На скорость омыления влияет и температура: с повышением температуры скорость увеличивается. При действии концентрированных растворов (25—30%) щелочей наряду с омылением сложноэфирных групп происходит расщепление углерод—углеродных связей [1]. Лактоны легко переводятся водными растворами (2—5%) оснований в соответствующие оксикарбоновые кислоты, тогда как ацетали, кетали и ортоэфиры устойчивы к их действию, но довольно легко расщепляются минеральными кислотами [2].

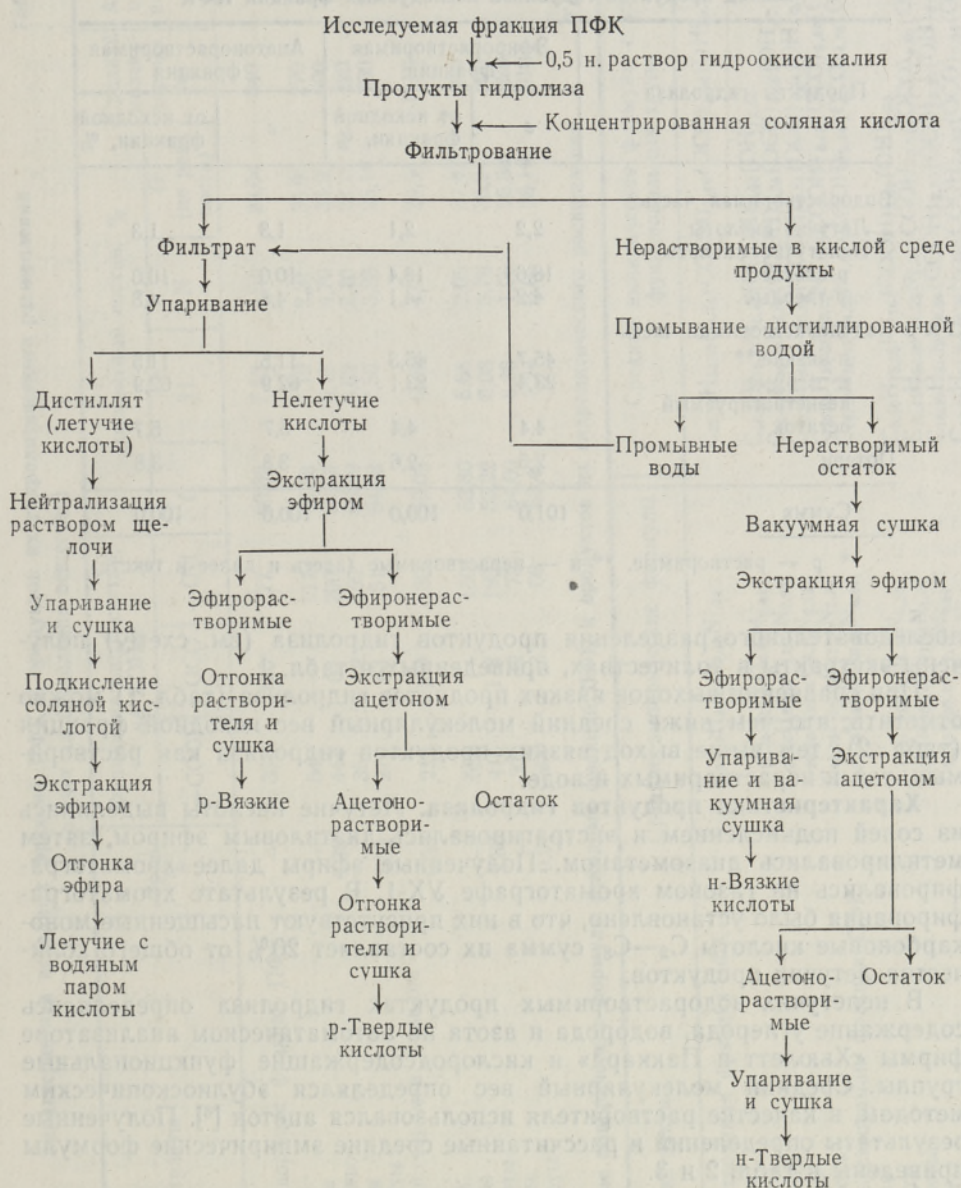
В литературе имеются данные о применении метода гидролитического расщепления при изучении состава полисахаридов и пептидов [3], а также при выделении гидролизуемых азотсодержащих соединений и сахаров из керогена сланца-кукерсита [4].

Метод гидролитического расщепления был использован авторами при исследовании состава полифункциональных кислот (ПФК) — промежуточных продуктов азотнокислого окисления керогена сланца-кукерсита, которые, кроме карбоксильных и гидроксильных групп, содержат и сложноэфирные группы [5]. Расщепление последних приводит к упрощению структуры и получению дополнительных данных о природе ПФК. Это и послужило основанием для проведения соответствующих экспериментов.

### Экспериментальная часть

Гидролитическому расщеплению подвергались эфир- и ацетоно-растворимые фракции полифункциональных кислот, полученные последовательным экстрагированием водонерастворимой части ПФК эфиром и ацетоном [5]. Расщепление проводилось 0,5 н. водным раствором гид-

## СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА



роокиси калия при температуре  $85^{\circ}\text{C}$ . Предварительными опытами было установлено оптимальное время гидролиза — 7 ч. Условия проведения реакции и последовательность разделения продуктов гидролиза (схема) одинаковы для обеих фракций.

В результате гидролиза получены растворимые и нерастворимые в кислой среде продукты, которые далее фракционировали по растворимости в органических растворителях. Эфирорастворимые продукты гидролиза представляли собой густую массу красновато-коричневого цвета, ацетонорастворимые — порошки темно-коричневого цвета. В результате



Таблица 1

## Выход продуктов гидролиза исследуемых фракций ПФК

Продукты гидролиза	Эфирорастворимая фракция		Ацетонорастворимая фракция	
	г	от исходной фракции, %	г	от исходной фракции, %
Водорастворимая часть				
Летучие кислоты	2,2	2,1	1,3	1,3
Нелетучие кислоты				
р-вязкие *	18,6	18,4	10,0	10,0
р-твердые	4,2	4,1	4,8	4,8
Водонерастворимая часть				
н-вязкие **	45,7	45,3	11,5	11,5
н-твердые	23,4	23,1	62,9	62,9
неэкстрагируемый остаток	4,4	4,4	5,7	5,7
Потери	2,5	2,6	3,8	3,8
Сумма	101,0	100,0	100,0	100,0

\* р — растворимые, \*\* н — нерастворимые (здесь и далее в тексте).

последовательного разделения продуктов гидролиза (см. схему) получены экстракты в количествах, приведенных в табл. 1.

При сравнении выходов вязких продуктов гидролиза (табл. 1) можно отметить, что чем ниже средний молекулярный вес исходной фракции (табл. 2), тем выше выход вязких продуктов гидролиза как растворимых, так и нерастворимых в воде.

**Характеристика продуктов гидролиза.** Летучие кислоты выделялись из солей подкислением и экстрагировались диэтиловым эфиром, затем метилировались диазометаном. Полученные эфиры далее хроматографировались на газовом хроматографе УХ-1. В результате хроматографирования было установлено, что в них присутствуют насыщенные монокарбоновые кислоты  $C_2$ — $C_8$ , сумма их составляет 20% от общего количества летучих продуктов.

В нелетучих водорастворимых продуктах гидролиза определялось содержание углерода, водорода и азота на автоматическом анализаторе фирмы «Хьюлетт и Паккард» и кислородсодержащие функциональные группы. Средний молекулярный вес определялся эбулиоскопическим методом, в качестве растворителя использовался ацетон [6]. Полученные результаты определений и рассчитанные средние эмпирические формулы приведены в табл. 2 и 3.

Анализируя полученные данные (табл. 2 и 3), можно отметить, что водорастворимые продукты гидролиза имеют высокое атомарное отношение Н/С в средних молекулах, приведенных к углеводородному скелету, характерное для алициклических соединений. Наиболее сложными являются р-твердые кислоты. Они имеют больший средний молекулярный вес 500—600 (р-вязкие 250—270) и содержат в среднем на молекулу больше функциональных групп: карбоксильных 3,73—4,76, гидроксильных 1,78—2,14. В р-вязких кислотах содержание этих групп ниже и составляет соответственно 2,62—2,64 и 0,56—1,03 группы. В р-твердых кислотах обнаружены в небольшом количестве сложноэфирные группы (0,56—1,01).



Таблица 2

Характеристика исходных фракций ПФК и продуктов их гидролитического расщепления  
(расчет на безольное вещество)

Экстракты	Зола, %	Функциональный состав, мг КОН/г			Элементный состав, %				Средний молеку- лярный вес	Атомар- ное от- ношение H/C
		—COOH	—OSO	—OH	C	H	N	O (по раз- ности)		
Исходная эфирорастворимая фракция ПФК	—	331	120	77	60,32	7,13	4,51	28,04	540	1,98
Продукты гидролиза	—	548	—	117	56,58	7,19	2,31	33,92	270	2,04
р-вязкие кислоты	3,36	444	52	200	55,13	6,18	4,70	33,99	600	1,97
р-твердые кислоты	—	361	19	50	65,99	8,62	2,10	23,29	420	1,90
н-вязкие кислоты	1,72	275	63	51	64,08	7,50	3,28	25,14	750	1,78
н-твердые кислоты	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Исходная ацетонорастворимая фракция ПФК	0,35	228	189	30	59,09	6,36	4,61	29,94	1410	1,86
Продукты гидролиза	—	586	—	150	53,80	6,68	2,05	37,47	250	2,05
р-вязкие кислоты	2,83	418	113	199	53,22	6,08	3,76	36,94	500	2,01
р-твердые кислоты	—	374	32	75	64,09	8,36	1,96	25,59	420	1,93
н-вязкие кислоты	0,91	300	33	69	63,49	7,24	3,08	26,19	910	1,72
н-твердые кислоты	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Экстракты	Средние эмпирические формулы		Средние эмпирические формулы с учетом функциональных групп	
	Средние эмпирические формулы		Средние эмпирические формулы с учетом функциональных групп	
Исходная эфирорастворимая фракция ПФК	C <sub>27,14</sub> H <sub>38,83</sub> O <sub>9,46</sub> N <sub>1,74</sub>		C <sub>22,79</sub> H <sub>34,90</sub> N <sub>1,74</sub> (COOH) <sub>3,19</sub> (OSO) <sub>1,16</sub> (OH) <sub>0,74</sub>	
Продукты гидролиза	C <sub>12,72</sub> H <sub>19,41</sub> O <sub>5,72</sub> N <sub>0,44</sub>		C <sub>10,08</sub> H <sub>16,21</sub> N <sub>0,44</sub> (COOH) <sub>2,64</sub> (OH) <sub>0,56</sub>	
р-вязкие кислоты	C <sub>27,56</sub> H <sub>37,08</sub> O <sub>12,74</sub> N <sub>2,01</sub>		C <sub>22,24</sub> H <sub>30,18</sub> N <sub>2,01</sub> (COOH) <sub>4,76</sub> (OSO) <sub>0,56</sub> (OH) <sub>2,14</sub>	
р-твердые кислоты	C <sub>22,00</sub> H <sub>36,20</sub> O <sub>6,11</sub> N <sub>0,63</sub>		C <sub>20,24</sub> H <sub>33,12</sub> N <sub>0,63</sub> (COOH) <sub>2,71</sub> (OSO) <sub>0,14</sub> (OH) <sub>0,37</sub>	
н-вязкие кислоты	C <sub>40,05</sub> H <sub>56,25</sub> O <sub>11,78</sub> N <sub>1,76</sub>		C <sub>35,53</sub> H <sub>51,85</sub> O <sub>2,06</sub> N <sub>1,76</sub> (COOH) <sub>3,68</sub> (OSO) <sub>0,84</sub> (OH) <sub>0,68</sub>	
Исходная ацетонорастворимая фракция ПФК	C <sub>69,43</sub> H <sub>89,68</sub> O <sub>26,38</sub> N <sub>4,64</sub>		C <sub>58,93</sub> H <sub>83,19</sub> O <sub>4,63</sub> N <sub>4,64</sub> (COOH) <sub>5,74</sub> (OSO) <sub>4,76</sub> (OH) <sub>0,75</sub>	
Продукты гидролиза	C <sub>11,21</sub> H <sub>16,70</sub> O <sub>5,85</sub> N <sub>0,36</sub>		C <sub>8,59</sub> H <sub>13,05</sub> N <sub>0,36</sub> (COOH) <sub>2,62</sub> (OH) <sub>1,03</sub>	
р-вязкие кислоты	C <sub>22,17</sub> H <sub>30,40</sub> O <sub>11,51</sub> N <sub>1,34</sub>		C <sub>17,43</sub> H <sub>24,89</sub> O <sub>0,25</sub> N <sub>1,34</sub> (COOH) <sub>3,73</sub> (OSO) <sub>1,01</sub> (OH) <sub>1,78</sub>	
р-твердые кислоты	C <sub>22,43</sub> H <sub>35,11</sub> O <sub>6,72</sub> N <sub>0,59</sub>		C <sub>18,39</sub> H <sub>31,72</sub> N <sub>0,59</sub> (COOH) <sub>2,80</sub> (OSO) <sub>0,24</sub> (OH) <sub>0,59</sub>	
н-вязкие кислоты	C <sub>48,15</sub> H <sub>65,88</sub> O <sub>14,89</sub> N <sub>2,00</sub>		C <sub>42,74</sub> H <sub>59,89</sub> O <sub>2,95</sub> N <sub>2,00</sub> (COOH) <sub>4,87</sub> (OSO) <sub>0,54</sub> (OH) <sub>1,12</sub>	
н-твердые кислоты	—		—	



Таблица 4

Данные хроматографического анализа водорастворимых продуктов гидролиза фракций ПФК, %

Фракция	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	Сумма
Исходная проба ПФК	8,3	6,5	13,5	11,3	7,0	5,3	7,2	59,1
Эфирорастворимая	3,2	6,4	13,2	6,1	11,1	5,3	15,0	60,3
Ацетонорастворимая	6,9	5,4	10,3	8,7	10,0	3,6	11,6	56,5

В элементном составе этих кислот большая разница наблюдается только в содержании азота: в р-твердых кислотах оно выше (табл. 2).

Нелетучие водорастворимые продукты гидролиза хроматографировались методом двухколоночной хроматографии на силикагеле [7]. р-Вязкие водорастворимые продукты гидролиза обеих фракций ПФК представляли собой 55—60%-ные смеси насыщенных дикарбоновых кислот, что видно из данных табл. 4, где для сравнения приведены также данные хроматографирования водорастворимой фракции исходной пробы полифункциональных кислот.

р-Твердые водорастворимые продукты гидролиза фракций ПФК при хроматографировании не разделялись, а почти полностью задерживались на силикагеле. Хроматографирование метиловых эфиров этих кислот на хроматографе «Хром-2» показало, что в составе смеси присутствуют только следы метиловых эфиров насыщенных моно- и дикарбоновых кислот C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>. Основная часть сложных эфиров в данных условиях не делилась.

Данные определения элементного и функционального составов, средних молекулярных весов водонерастворимых продуктов гидролиза фракций ПФК приведены в табл. 2 и 3.

Из данных табл. 2 и 3 следует, что водонерастворимые продукты гидролиза представляют собой полифункциональные кислоты и содержат, кроме карбоксильных, в небольшом количестве сложноэфирные и гидроксильные группы.

н-Вязкие продукты водонерастворимой части гидролизатов фракций ПФК близки по величине средних молекулярных весов и по составу кислородсодержащих групп. Элементный состав их также мало отличается.

н-Твердые продукты более сложные. При незначительной разнице в элементном составе соответствующих продуктов гидролиза эфирного и ацетонового экстрактов, они заметно отличаются друг от друга по молекулярному весу. н-Твердые продукты ацетонорастворимой фракции имеют больший молекулярный вес (910).

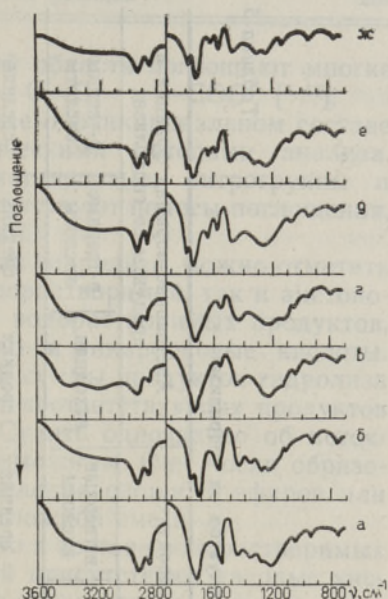
Сравнивая элементный состав водонерастворимых продуктов гидролиза и соответствующих исходных фракций (табл. 2), можно отметить, что за счет перехода соединений с высоким содержанием кислорода в водорастворимую часть, содержание углерода и водорода в водонерастворимых продуктах повысилось на 4—5,5 и 1,5%. Общее содержание азота в продуктах гидролиза понизилось. Часть его, вероятно, отщепилась от исходного вещества и выделилась из реакционной среды.

**Спектральный анализ продуктов гидролиза.** С целью получения дополнительных данных о природе продуктов гидролиза были сняты инфракрасные спектры (рисунк) и для сравнения показаны спектры исходных эфир- и ацетонорастворимых фракций. Спектры сняты на приборе UR-10 (фирмы «Цейс») с призмами бромистого калия (400—



650  $\text{см}^{-1}$ ), хлористого натрия (650—1300  $\text{см}^{-1}$ ) и фтористого лития (1300—3800  $\text{см}^{-1}$ ). Образцы изучались в форме таблеток с бромистым калием. Чтобы сравнить между собой спектры не только качественно, но и количественно (относительно), количественное отношение пробы к бромистому калию во всех образцах было одинаковым (1 : 50).

ИК-спектры отдельных фракций ПФК и продуктов их гидролиза:  
 а — ацетонорастворимая фракция;  
 б — эфирорастворимая фракция;  
 в — р-твердые кислоты ацетонорастворимой фракции; г — р-твердые кислоты эфирорастворимой фракции; д — н-твердые кислоты ацетонорастворимой фракции; е — н-твердые кислоты эфирорастворимой фракции; ж — н-вязкие кислоты эфирорастворимой фракции. (Таблетки КВг,  $\sim 2\%$  вещества).



Интерпретация полос поглощения проводилась по нескольким литературным источникам [8—10]. В табл. 5 приведены области частот поглощения исследуемых образцов и показан характер колебаний для идентифицированных групп.

В структуре органического вещества как исходных фракций, так и продуктов их гидролитического расщепления имеется большое количество метиленовых и метильных групп. Об этом можно судить по наличию во всех спектрах дуплета 2950 и 2860  $\text{см}^{-1}$ , отвечающего валентным колебаниям С—Н в  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$  группах. Деформационным колебаниям С—Н в  $-\text{CH}_2-$  группах отвечает полоса поглощения в области 1465—1430  $\text{см}^{-1}$ , а в  $-\text{CH}_3$  группах в области 1360—1320  $\text{см}^{-1}$ . Однако ряд авторов (см., напр., [9]) относит поглощение при 1360  $\text{см}^{-1}$  и за счет симметричных колебаний нитрогруппы.

Полоса поглощения в области 1220—1200  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к поглощению четвертичного атома углерода с 2 или 3 метильными группами. В последнем случае имеется поглощение также при 930—920  $\text{см}^{-1}$ . Эта же область поглощения может соответствовать внеплоскостным деформациям гидроксильных групп карбоновых кислот. О наличии в структуре исследуемых образцов длинных метиленовых цепочек свидетельствует полоса поглощения в области 725—720  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая маятниковым колебаниям  $(\text{CH}_2)_n$ .

Интенсивная полоса поглощения в области 1760—1710  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $>\text{C}=\text{O}$  жирного ряда (карбоксильная и сложноэфирная группы). Для органических кислот характерно также поглощение при 1280  $\text{см}^{-1}$ .

Валентным колебаниям нитрогруппы соответствует поглощение в области 1580—1550  $\text{см}^{-1}$ , первичный спиртовый гидроксил поглощает при 1050  $\text{см}^{-1}$ , вторичный — при 1100  $\text{см}^{-1}$ . Спиртам характерна также полоса поглощения 3400  $\text{см}^{-1}$  (колебания водородосвязанных групп —ОН).

В спектрах водонерастворимых продуктов гидролиза обнаружена новая полоса поглощения в области 1610—1600  $\text{см}^{-1}$ . Идентифицировать



Таблица 5

## Интенсивность поглощения исходных фракций ПФК и продуктов их гидролиза

Возможная интерпретация	$\nu, \text{см}^{-1}$	Эфирорастворимая фракция и продукты ее гидролиза				Ацетонорастворимая фракция и продукты ее гидролиза			
		исходная	р-твердые кислоты	н-вязкие кислоты	н-твердые кислоты	исходная	р-твердые кислоты	н-твердые кислоты	н-твердые кислоты
Маятниковые колебания $(\text{CH}_2)_n$	720	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя
Внеплоскостные деформационные колебания $\text{O}-\text{H}$ в димерах кислот	920	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя
Первичный спиртовый гидроксил	1050	нет	мало	нет	мало	мало	мало	мало	мало
Вторичный спиртовый гидроксил	1100	мало	мало	мало	нет	нет	мало	нет	нет
Разветвление в цепи кислоты ближе $\delta$ -атома углерода к карбонильной группе	1210	сильная	сильная	сильная	средняя	сильная	сильная	сильная	средняя
Валентные колебания $>\text{C}=\text{O}$ в карбоновых кислотах [10]	1280	мало	нет	нет	нет	мало	нет	нет	нет
Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в метильных группах	1360	средняя	нет	средняя	средняя	средняя	нет	нет	нет
Деформационные колебания метиленовой группы	1460	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
Асимметричные колебания нитрогруппы	1560	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
Валентные колебания $>\text{C}=\text{O}$ жирного ряда	1710	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в метиленовых и метильных группах	1760	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в метиленовых и метильных группах	2860	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
Колебания водородосвязанных групп $-\text{OH}$	2950	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная	сильная
	3400	нет	мало	нет	нет	мало	мало	мало	нет



это поглощение не удалось, так как в этой области поглощают многие азотсодержащие группы, а также группы  $—C=C—$  и  $—COO—$  [9, 10].

Спектральный анализ подтвердил данные о функциональном составе продуктов гидролиза, полученные химическими методами анализа. Кроме того, установлены метильные, метиленовые, нитрогруппы и метиленовые цепочки. Во всех спектрах отсутствуют полосы поглощения, характерные для ароматических соединений.

Обобщая полученные данные о продуктах гидролиза, можно отметить следующее. В процессе омыления как эфирорастворимой, так и ацетонорастворимой фракций выделяется до 27% водорастворимых продуктов, в состав которых входят насыщенные моно- и дикарбоновые кислоты. Сумма последних составляет 11% от общей суммы продуктов гидролиза эфирорастворимой фракции и около 6% от соответствующих продуктов гидролиза ацетонорастворимой фракции. Судить однозначно об источнике их образования не представляется возможным. Они могли образоваться при гидролизе в результате расщепления сложных эфиров или просто перейти в раствор в виде солей из сложной смеси.

Обращает на себя внимание тот факт, что в составе водорастворимых продуктов гидролиза исследуемых фракций присутствуют твердые кислоты — сложные органические соединения с относительно высоким молекулярным весом (500—600) и тот факт, что в исследуемых продуктах гидролиза не обнаруживаются достаточные количества карбоксильных и гидроксильных групп, ожидаемых в результате гидролиза. При расщеплении сложных эфиров их количество должно увеличиваться. Однако данные анализов продуктов гидролиза это не подтвердили. Напротив, среднее суммарное содержание карбоксильных групп в продуктах гидролиза эфирорастворимой фракции уменьшилось с 3,19 до 2,75 группы, количество гидроксильных групп также уменьшилось до 0,52 группы против 0,74 в исходной фракции.

Та же картина наблюдалась и в продуктах гидролиза ацетонорастворимой фракции: содержание сложноэфирных групп резко уменьшилось с 4,76 до 0,42, количество же карбоксильных групп уменьшилось с 5,74 до 3,82, а содержание гидроксильных групп повысилось лишь немного (0,75 → 1,12). Если понижение содержания гидроксильных групп можно частично объяснить отщеплением низкомолекулярных спиртов при омылении, которые при вакуумной отгонке не улавливались, то понижение содержания карбоксильных групп нельзя толковать однозначно. Наличие азота в исследуемых продуктах в значительной степени искажает картину гидролиза. В виде нитросоединений он искажает результаты определения карбоксильных групп (за счет эффекта изомеризации [11]), в виде молекулярносвязанной азотной кислоты и ее эфиров он искажает результаты определения сложноэфирных, карбоксильных и гидроксильных групп.

В анализах принимали участие Е. Бондарь и Э. Мянник — проведение хроматографических анализов, М. Панк — определение элементного состава и Э. Урбас — снятие инфракрасных спектров, за что авторы приносят им благодарность.

### Выводы

1. Впервые проведен щелочной гидролиз эфир- и ацетонорастворимой фракций ПФК с целью упрощения их состава.
2. Гидролизаты каждой из исследуемых фракций разделены на условные фракции по растворимости в органических растворителях, про-



анализированы их молекулярный вес, элементный (С, Н, N) и групповой состав кислородсодержащих функций, сняты ИК-спектры.

3. Установлено, что гидролиз, в классическом смысле слова, под воздействием щелочи проходит только частично, на что указывает наличие сложноэфирных групп почти во всех продуктах гидролиза, за исключением вязких кислот растворимой в кислой среде части гидролизатов. Последние представлены 60%-ным концентратом насыщенных дикарбоновых кислот  $C_4-C_{10}$ .

4. Установлено, что среди продуктов гидролиза эфирорастворимой фракции ПФК присутствуют и низкомолекулярные (насыщенные моно- и дикарбоновые кислоты  $C_2-C_{10}$ ) и более сложные компоненты по сравнению с исходной фракцией. Присутствие первых компонентов в гидролизатах естественно. Наличие же более сложных структур (в исходной фракции 27 атомов углерода, в н-твердом продукте гидролиза 40), возможно, является результатом повторного фракционирования.

5. Сняты ИК-спектры исходных фракций и продуктов их гидролиза. Обнаружены полосы поглощения, характерные для метиленовых и метильных групп, длинных метиленовых цепочек, нитрогрупп, гидроксильных и карбонильных групп (суммарно в  $-OSO$ ,  $-COOH$  и  $>C=O$ ). Полос поглощения, характерных для ароматических соединений, не обнаружено.

Исследования в области химических превращений ПФК продолжаются другими способами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вейганд-Хильгетат, Методы эксперимента в органической химии, М., 1969, с. 365.
2. Физер Л., Физер М., Органическая химия, Т. 1, М., 1966, с. 517.
3. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, Т. 2, М., 1967, с. 292.
4. Наппа Л. А., Фомина А. С., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 13, 143 (1964).
5. Пунга В., Фомина А., Дегтерева З., Палу В., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 195 (1970).
6. Михельсон В. Я., Ж. аналит. химии, 9, 1 (1954).
7. Побуль Л. Я., Фомина А. С., Дегтерева З. А., Химия и технология топлив и масел, № 10, 55 (1961).
8. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, Т. 1, М., 1967, с. 158.
9. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965, с. 24.
10. Шишков В. Ф., Тутурин В. В., Тр. Иркутского политехн. ин-та, сер. химич., вып. 44, 1970, с. 13.
11. Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, Т. 1, М., 1958, с. 246.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/I 1972

VERA PUNGA, A. FOMINA, Z. DEGTERJOVA, VILJA PALU

#### POLÜFUNKTSIONAALSETE HAPETE ÜKSIKUTE FRAKTSIOONIDE HÜDROLÜÜSI PRODUKTIDEST

Polüfunktsionaalsed happed kui termiliselt labiilsed produktid on raskesti analüüsitavad.

Hapnikku sisaldavad rühmad on valdavas osas estrilise või happelise iseloomuga. Nende funktsionaalse koostise lihtsustamiseks kasutati etüüleetris ja dimetüülketoonis lahustuvate fraktsioonide leeliselist hüdrolüüsi. Tehti kindlaks, et antud tingimustes kulgeb hüdrolüüs raskelt ega toimu lõpuni.



Hüdroolüüsiproduktide koostis komponentide ja füüsikalis-keemilise analüüsi tulemustest võib järeldada, et lõhustumine ei toimu mitte ainult sideme süsinik—hapnik, vaid ka süsinik—süsinik puhul.

VERA PUNGA, A. FOMINA, Z. DEGTEROVA, VILJA PALU

# ON THE HYDROLYSATES OF SEPARATE FRACTIONS OF POLYFUNCTIONAL ACIDS

Polyfunctional acids are difficult to study because of their thermal lability. Oxygen-containing functional groups are mainly of ester or acid character. In order to simplify their functional composition, alkaline hydrolysis of the ester- and acetone-soluble fractions was used.

It was stated that under given conditions hydrolysis did not proceed smoothly and did not yield the final effect.

Judging by the component composition of the hydrolysates and by the physico-chemical analysis, it may be concluded that splitting occurs not only in the case of the carbon — oxygen bonds, but also in the case of the carbon — carbon bonds.