

38. Кливментов А. С., Ершов Б. Г., Краев Л. И. и др. // Химия древесины. 1978. № 1. С. 68.
39. Гольдин С. И., Ивко А. А., Бондаренко Н. Т., Маркевич С. В., Шарпатов В. А. // Докл. АН СССР. 1976. 228. № 2. С. 389.
40. Коваленко С. П., Петряев Е. П., Павлов А. В. и др. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 3. С. 376.
41. Peňarovičova U., Zemanovič J., Kosik M., Lübke H. // Drev. vysk. 1985. № 106. P. 9.
42. Ohno Y., Sato T., Shimoda T., Matsumoto K. IUPAC MACRO'83. Bucharest. 5—9 sept. 1983. Abstr. Sec. 6—7. Bucharest. S. A. 71.
43. Кормление высокопродуктивных животных. М., 1983.
44. Петряев Е. П., Кильчицкая С. Л., Павлов А. В. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. наук. 1987. № 4. С. 79.
45. Scherz H. // Stärke. 1971. V. 23. № 8. P. 259.
46. Соседов Н. И., Шаболенко В. П. // Биохимия зерна и хлебопечения. М., 1964. Вып. 7. С. 195.
47. Орешко В. Ф., Коротченко К. А. // Изв. вузов. Пищ. технол. 1960. № 2. С. 17.
48. Berger G., Agnel J. P., Saint-Lebe L. // Stärke. 1973. V. 25. № 6. P. 203.
49. Saint-Lebe L., Berger G., Muchielli A., Cognest B. // Radiat. Preservat. Food. Vienna, 1973. P. 727.
50. Samec M. // Stärke. 1960. V. 12. № 6. P. 165.
51. Samec M. // Ibid. № 4. P. 99.
52. Орешко В. Ф., Горин Л. Ф., Руденко Н. В. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 5. С. 1084.
53. Орешко В. Ф., Горин Л. Ф., Коротченко К. А. и др. // Изв. вузов. Пищ. технол. 1962. № 5. С. 32.
54. Renschl H., Gnillot A. // Ann. techn. agric. 1964. V. 13. № 4. P. 399.
55. Renschl H., Gnillot A. // Stärke. 1966. V. 18. № 3. P. 73.
56. Komiga T., Nara S. // J. Food Sci. and Technol. 1975. V. 22. № 1. P. 24.
57. Adamic K. // Stärke. 1968. V. 20. № 1. P. 3.
58. Samec M., Blinc R., Herak, Adamic J. // Stärke. 1964. V. 16. № 6. P. 181.
59. Сиронси М., Окумура К., Хаякава А. и др. // Секурё кэнкюсё кэнкю хококу. 1964. № 18. С. 209.
60. Michel J. P., Rignonard M., Berger G., Saint-Lebe L. // Stärke. 1977. V. 29. № 8. P. 256.
61. Roffi J., Agnel J. P., Danberte B. i. s. // Stärke. 1981. V. 33. № 6. P. 188.
62. Fields M. L., Ammerman G. R., Desroier N. W. // Food Technol. 1960. V. 14. № 8. P. 407.
63. Deschreider A. R. // Stärke. 1960. V. 12. № 7. P. 197.
64. Kroger K. Ibid. 1966. V. 18. № 10. P. 311.
65. Tanaka Y., Kawashima K., Hayashi T., Umeda K. // Repts. Nat. Food Res. Inst. 1979. № 34. P. 147.
66. Roushdi M., Fahmy A., Abdel Malek G., El-Sheikh Kafr. // Stärke. 1977. V. 29. № 8. P. 260.
67. Глушенок Т. Г., Горбачев В. М., Павлов А. В. и др. // Изв. АН БССР. Сер. с.-х. наук. 1989. № 4. С. 105.
68. Чемм Т. В., Латvietис Я. Я. // Изв. АН Латв. ССР. 1987. № 3. С. 93.
69. Месян В. К. // Вестн. с.-х. науки. 1983. № 10. С. 3.

УДК 547.724

В. В. МАРТИШОНОК, О. А. ГРИНКЕВИЧ,
В. И. БИБА, О. Н. БУБЕЛЬ

СИНТЕЗ γ -АЦЕТИЛ- И γ -АРИЛАКРИЛОИЛ- γ -БУТИРОЛАКТОНОВ

Ряд γ -ацилзамещенных γ -бутиролактонов встречается в природе; они во многом определяют вкус и запах различных плодов и ягод [1, 2].

Диэтилацетали 2-ацетилоксиранов [5] гладко конденсируются с натриевыми производными малонового, ацетоуксусного и цианоуксусного эфиров с образованием после гидролиза ацетальной группировки α -функционально замещенных γ -ацетил- γ -бутиролактонов [3, 4].

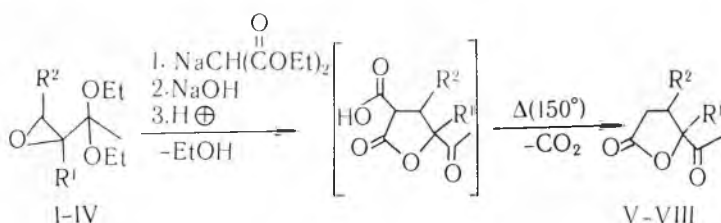
В настоящей работе конденсацией ацеталей ацетилоксиранов I—IV с натриймалоновым эфиром получены соответствующие α -этоксикарбонил- γ -бутиролактоны, которые без выделения омылялись щелочью, гидролизвались раствором серной кислоты и декарбоксилировались при 140—150 °С и пониженном давлении в γ -ацетил- γ -бутиролактоны V—VIII (табл. 1):

Характеристика соединений V—XIII

Номер соединения	$t_{\text{кнп.}}^{\circ\text{C}}$ (мм рт. ст.) $t_{\text{пл.}}^{\circ\text{C}}$	n_D^{20}	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		Выход, %
			С	Н		С	Н	
V	134—137 (12)	1,4624	56,4	6,5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	56,3	6,3	61
VI	118—120 (13)	1,4557	59,4	7,1	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$	59,2	7,1	73
VII	85—87 (1)*	—	61,6	7,5	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	61,5	7,7	9
VIII	104—105 (2)	1,4559	59,0	6,9	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$	59,2	7,1	23
IX	170—175 (1)	**	73,2	6,0	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$	73,0	6,1	70
X	114—115	—	63,4	5,1	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$	63,5	5,0	82
XI	119—120	—	54,5	4,3	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$	54,4	4,2	80
XII	149—150	—	60,9	4,6	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5$	61,1	4,8	76
XIII	185—190 (1)	**	68,9	6,2	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$	69,2	6,2	64

* Соединение VIII при стоянии закристаллизовывается $t_{\text{пл.}}$ 51—52 °С.

** Соединения IX и XIII представляют собой масла.



I, V $R^1=R^2=H$; II, VI $R^1=CH_3$, $R^2=H$; E — III, Z — VII $R^1=R^2=CH_3$; E — IV, E — VIII, $R^2=CH_3$, $R^1=H$.

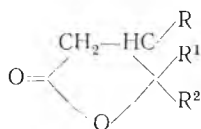
Соединение V является природным лактоном (солерон) [1, 2]. Выход лактонов V—VIII резко падает с увеличением числа метильных групп в эпоксидном цикле ацеталей I—IV. Натриевые соли СН-кислот раскрывают оксираны с обращением конфигурации атакуемого анионом СН-кислоты атома углерода, т. е. из *транс*-оксиранов получают *цис*-лактоны [3, 4]. Однако в лактоне VIII, вследствие изомеризации при декарбоксилировании, заместитель R^2 и ацетильная группа находятся в *транс*-положении друг к другу.

Пространственное расположение заместителей в лактонах VII и VIII установлено на основании данных по эффекту Оверхаузера. Облучение резонансной частотой протонов γ -метильной группы лактона VII дает увеличение интенсивности сигнала β -протона, а облучение протонов β - CH_3 приводит к увеличению интенсивности сигнала только одного α -протона, что возможно, если ацетильная и β -метильная группы лактона VII находятся в *цис*-положении друг к другу. Воздействие резонансной частоты на протоны β - CH_3 лактона VIII приводит к увеличению интенсивности сигнала γ -протона, что позволяет считать, что заместители в лактоне VIII имеют *транс*-расположение.

ИК спектры лактонов V—VIII содержат полосы поглощения лактонного и ацетильного карбониллов (1785—1775 и 1725—1720 см^{-1}) (табл. 2).

Известно [6], что γ -бутиролактоны в щелочах раскрывают цикл с образованием солей γ -оксикарбоновых кислот. Представляло интерес исследовать, в какой форме, циклической или открытой, будут участвовать ацетиллактоны V—VI в конденсации Кляйзена — Шмидта, а также выяснить влияние заместителей в лактонах V—VI на их реакционную способность и характер образующихся продуктов в указанной реакции.

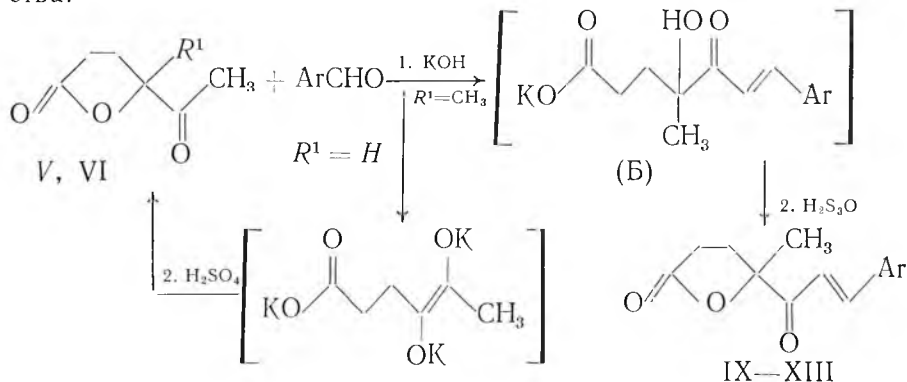
Спектры ПМР лактонов V—XIII



Номер соединения	Химические сдвиги, δ м. д., КССВ (J, Гц)				
	CH ₂	CH	R	R ¹	R ²
V	2,00	—2,73, м,	4H	4,80, м, 1H	2,27, с, 3H
VI	1,82	—2,55, м,	4H	1,42, с, 3H	2,15, с, 3H
VII	2,47, м, 1H; 2,77, дд, 1H (8,40, 17,52)	2,21, дд, 1H (6,48, 17,52)	0,97, д, 3H (7,20)	1,47, с, 3H	2,20, с, 3H
VIII	2,19, м, 1H; 2,68, дд, 1H (8,00, 16,73)	2,53, м, 1H	1,25, д, 3H (7,50)	4,31, д, 1H (6,62)	2,25, с, 3H
IX	2,08	—2,88, м,	ABC ₂ , 4H	1,55, с, 3H	7,14; 7,75, AB, 2H, (15,0) 7,22—7,58, м, 5H
X	1,83	—2,95, м,	ABC ₂ , 4H	1,65, с, 3H	7,19; 7,75, AB, 2H, (15,0) 7,27—7,65, м, 4H
XI	1,86	—3,08, м,	ABC ₂ , 4H	1,57, с, 3H	7,12; 7,69, AB, 2H, (15,0) 7,28—7,57, м, 4H
XII	2,05	—2,87, м,	ABC ₂ , 4H	1,67, с, 3H	7,32; 7,83, AB, 2H, (15,5) 7,77; 8,27, A ₂ B ₂ , 4H, (8,0)
XIII	2,0	—2,83, м,	ABC ₂ , 4H	1,62, с, 30	3,83, с, 3H; 7,07; 7,71, AB, 2H (15,0) 6,88; 7,56, A ₂ B ₂ , 4H, (9,5)

В результате исследования установлено, что в реакцию с ароматическими альдегидами в присутствии едкого кали вступает только γ-ацетил-γ-метил-γ-бутиролактон VI. Выделенные после подкисления продукты реакции представляют собой γ-арилакрилоил-γ-метил-γ-бутиролактоны IX—XIII (см. табл. 1).

В случае лактона V из реакционной смеси выделены исходные вещества:



IX Ar = C₆H₅; X Ar = п — Cl — C₆H₄; XI Ar = п — Br — C₆H₄;

XII Ar = п — NO₂ — C₆H₄; XIII Ar = п — CH₃O — C₆H₄.

Отсутствие реакции между незамещенными в γ-положении лактоном V и ароматическими альдегидами объясняется, вероятно, тем, что в присутствии щелочи лактон V превращается в соль (A), неспособную вступать в конденсацию с альдегидами. Подтверждением того, что лактон VI реагирует с ароматическими альдегидами в форме соли γ-оксикарбоновой

кислоты (Б), является паличце в ИК спектрах проб, взятых в различные моменты времени на стадии лактонизации, полос поглощения гидроксильной и карбоксильной (3450, 3000, 1710 см^{-1}), которые в процессе реакции исчезают при появлении интенсивного поглощения в области 1775 см^{-1} , характерного для лактонной карбонильной группы.

ИК спектры лактонов IX—XIII содержат полосы поглощения лактонного (1784—1773 см^{-1}) и кетонного (1700—1696 см^{-1}) карбониллов. Данные спектров ПМР соединений IX—XIII приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

ИК спектры растворов веществ в четыреххлористом углероде сняты на спектрофотометре Specord IR-75. Спектры ПМР получены Tesla BS-467 в четыреххлористом углероде и Bruker WM-360 в дейтерохлороформе; внутренний стандарт ТМС. Контроль за чистотой и индивидуальностью соединений осуществлялся методом ГЖХ (прибор ЛХМ-8МД с катарометром, колонка 2×3 мм, 5% Silicone XE-60 на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм), газ-носитель — гелий (50 мл/мин) и ТСХ (пластины Silufol UV-254) в системах эфир — гексан в соотношении от 1 : 2 до 3 : 1 или ацетон — гексан от 1 : 3 до 1 : 2, проявление парами йода или 5 %-ным раствором перманганата калия).

Исходные диэтилацетаты 2-ацетилоксиранов I—IV синтезированы по методике [5] и имели литературные константы.

транс-2,3-Диметил-2(1,1-диэтоксиэтил)оксиран III. $t_{\text{кип}}$ 73—74/12 мм, n_D^{20} 1,4181, выход 89 %. Спектр ПМР: 1,05 (т, 6H, $J=7,0$ Гц); 1,18 (два с, 6H); 1,22 (д, 3H, $J=5,5$ Гц); 2,73 (к, 1H, $J=5,5$ Гц); 3,41 (к, 4H, $J=7,0$ Гц). Найдено: С 64,1 %, Н 10,5 %. Вычислено: С 63,8 %, Н 10,7 %.

γ-Ацетил-γ-бутиролактоны V—VIII. К раствору 2,53 г (0,11 моль) натрия в 35 мл абсолютного этилового спирта добавляют 24 г (0,15 моль) малонового эфира и 0,1 моль соответствующего диэтилкетала ацетилоксирана I—IV, кипятят 10 мин и отгоняют этиловый спирт, нагревая реакционную смесь до 145—150 °С; выдерживают при этой температуре 2—3 ч. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют 40 мл 16 %-ного водного раствора едкого натра и нагревают в течение 30 мин при 50—60 °С. Затем реакционную смесь охлаждают и добавляют 16 г концентрированной серной кислоты в 150 мл диоксиана, после чего оставляют на 30 мин при комнатной температуре. К полученной смеси добавляют 1 г ацетата натрия и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении и остаток декарбоксилируют при давлении 25—30 мм рт. ст. и температуре бани 150—160 °С, отгоняя образующийся продукт. Сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, получая γ-бутиролактоны V—VIII (см. табл. 1).

ε-γ-(β-арилакрилоил)-γ-метил-γ-бутиролактоны IX—XIII. В 100 мл диоксиана растворяют 7,1 г (0,05 моль) γ-ацетил-γ-метил-γ-бутиролактона VI, обрабатывают 0,065—0,075 моль едкого кали, растворенного в минимальном количестве метанола, и затем добавляют 0,05 моль соответствующего ароматического альдегида. После завершения конденсации (по данным ТСХ, наблюдается исчезновение альдегида) основную массу диоксиана отгоняют при пониженном давлении, остаток обрабатывают рассчитанным количеством 10 %-ной серной кислоты и экстрагируют хлороформом. Вытяжки сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и получают γ-окси-γ-(β-арилакрилоил) валерьяновую кислоту с примесью лактона. Кислоту растворяют в 100 мл толуола и производят отгонку воды в виде азеотропа до достижения температуры реакционной смеси 140—150 °С, охлаждают до комнатной температуры. При этом продукты конденсации X, XI закристаллизовываются при растирании, а продукт XII — после добавления небольшого количества эфира. Перекристаллизацию проводят из смеси ацетон — гексан 1 : 1. Продукты IX и XII выделяют перегонкой в вакууме. Выход и константы соединений IX—XIII приведены в табл. 1.

Список литературы

1. Заявка 3144079 (ФРГ).
2. Ноекман М. J., Fagan G. L., Webb. et al. // Agric. Food Chem. 1982. V. 30. № 5. P. 920.
3. Тищенко И. Г., Гринкевич О. А., Нахар С. и др. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 12. С. 1107.
4. Гринкевич О. А., Бубель О. Н., Мартишонок В. В. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 3. С. 68.
5. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З. и др. // ХГС. 1985. № 10. С. 1322.
6. Houben-Weyl // Methoden der Organischen Chemie. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1963. B. 1/2. S. 784.

УДК 77.023.71 : 778.33 : 608.1 : 681.39

В. С. ГУРИН, Л. С. БАЧИЛО, С. К. РАХМАНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ «ИЗОБРЕТАЮЩЕЙ МАШИНЫ» ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ УСИЛЕНИЯ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Подходы к регулированию степени дисперсности формирующих фотографическое изображение частиц серебра, разработанные в [1, 2], нашли достаточно широкое применение в целях повышения оптической плотности (D) черно-белого изображения на галогенсеребряных материалах при дефектоскопическом контроле [3] и в медицинской рентгенодиагностике [4]. Увеличение D достигается в результате последовательной окислительно-восстановительной обработки первичного изображения, приводящей к эффективному диспергированию (уменьшению в 10—100 раз средних размеров) составляющих его частиц серебра [2, 5]. Комплексное исследование закономерностей процесса диспергирования серебра изображения с помощью оптической, электронной микроскопии, оптической спектроскопии и других методов позволило предложить экспериментально обоснованную модель этого процесса [5—7].

Вместе с тем знание даже важных закономерностей процесса диспергирования серебра не освобождает от необходимости использования эмпирического или полуэмпирического подхода при оптимизации его параметров. В настоящей работе предпринята попытка управления рассматриваемым процессом с помощью научных и технических решений, получаемых при использовании компьютеризованного варианта теории решения изобретательских задач (ТРИЗ) [8], разработанного в виде пакета программ «Изобретающая машина» (ИМ) [9]. Этот пакет представляет собой семейство интеллектуальных систем поддержки инженерно-изобретательских задач, реализованное на персональных ЭВМ типа IBM PC (язык программирования — ПРОЛОГ профессиональный). Теоретическую базу ИМ составляют ТРИЗ и методы искусственного интеллекта [9]. В ходе диалога эксперта с ИМ строится та или иная модель задачи и предлагаются эффективные решения, которые выявлены ранее в общем виде в ТРИЗ путем анализа материалов миллионов изобретений и соответствуют законам развития технических систем. Решения носят универсальный характер и сопровождаются примерами из различных областей науки и техники. В результате эксперт, как правило, приходит к новым идеям и решениям, которые без такого диалога могли быть найдены при значительно больших временных затратах или не найдены вообще.

Нами сформулирована задача поиска подходов, обеспечивающих реализацию процесса усиления серебряного изображения по МДС (методу диспергирования серебра) при постоянстве или минимальном ухудшении информативности изображения. В соответствии с указанной моделью