

В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, И. В. ТЕРЕНТЬЕВА,
А. А. ШАМШУРИН

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Выпуск I

МЕТОДЫ
ВЫДЕЛЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ
И ИДЕНТИФИКАЦИИ

Допущено

*Министерством высшего и среднего специального
образования СССР
в качестве учебного пособия
для высших учебных заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ВЫСШАЯ ШКОЛА»
Москва — 1961

I. ВЫДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

Природные органические соединения отличаются большим многообразием физических и химических свойств. Среди них встречаются относительно простые по составу жидкие вещества, обладающие значительной летучестью, твердые кристаллические соединения, сильно отличающиеся друг от друга температурой плавления и растворимостью, и, наконец, высокомолекулярные (чаще всего аморфные). Это углеводороды, спирты, кислоты, углеводы и т. д. или их соли, эфиры и другие производные.

Наиболее распространены два способа выделения органических соединений из природных продуктов: перегонка с водяным паром и экстракция растворителями. Первым способом получают сравнительно ограниченное число веществ — преимущественно те, которые входят в состав эфирных масел. Второй способ более универсален. И тем и другим способом не удастся сразу же выделить индивидуальное вещество: получают лишь смесь различных соединений с близкими физическими свойствами.

Разделить такую смесь на отдельные соединения иногда весьма трудно. Чтобы выделить нужное вещество и очистить его от примесей, химик-экспериментатор должен проявить много изобретательности и умения найти подходящие приемы работы. Готовых схем для этого нет. Исследуя новый продукт, приходится каждый раз искать лучшие условия получения химически чистого вещества.

Чаще всего применяются следующие методы разделения:

1. Последовательная обработка выделенной смеси различными растворителями.
2. Распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Противоточное распределение.
3. Хроматография. Электрофорез.
4. Ректификация.
5. Кристаллизация и возгонка.
6. Применение соединений включения.

Перегонка с водяным паром

Как уже упоминалось, перегонка с водяным паром имеет наибольшее значение для выделения эфирных масел. Эфиромасличные растения отличаются, как правило, невысоким содержанием летучих веществ (редко более 1%). Чтобы получить эфирное масло, необходимо переработать много растительного материала. Для этого нужны перегонные аппараты особой конструкции. В лабораториях пользуются обычным прибором для перегонки с водяным паром, но колбу берут возможно большего размера и до горла загружают растением. Наклонное ее положение не обязательно (рис. 1).

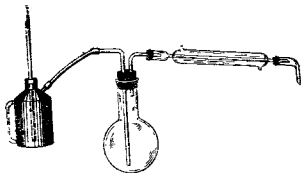


Рис. 1. Прибор для отгонки эфирных масел

Приемником служит градуированная трубка с вытянутым концом или пипетка, опущенная в большую

пробирку с тубусом. Верхний конец трубки расширен или снабжен небольшой конической воронкой (рис. 2). В таком приемнике, напоминающем флорентийскую склянку, можно не только собирать эфирное масло, но и определять его выход.

С помощью градуированной трубки эфирное масло легко отделяют от водного слоя. Для этого верхний конец трубки закрывают пальцем, трубку поднимают и осторожно сливают воду, масло переносят в склянку и сохраняют для дальнейшей работы. Если нужно отогнать много масла, в качестве приемника применяют флорентийский сосуд.



Рис. 2. Приемник для эфирных масел

Экстракция

В лабораторной практике наиболее распространена экстракция способом настаивания. Исходный материал предварительно высушивают на воздухе и измельчают. Иногда перед экстракцией сырье обрабатывают щелочами или кислотами — в зависимости от природы извлекаемых веществ и используемого растворителя. Подготовленный материал загружают в сосуд (колбу, банку, склянку) и заливают растворителем; чаще других применяют воду, петролейный эфир, диэтиловый эфир, этиловый и изопропиловый спирты, хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол и иногда смеси растворителей в различных комбинациях.

Настаивание продолжают несколько часов и даже суток, после чего растворитель сливают через бумажный или марлевый фильтр, а раствор обычно концентрируют. В некоторых случаях используют осадители.

Этот способ, удобный в учебных экспериментах и предварительных исследованиях, страдает существенным недостатком: он не позволяет достичь полного извлечения. Только многократным настаиванием в новых порциях растворителя удастся перевести в раствор практически все экстрактивные вещества.

Когда требуется накопить извлекаемое вещество в больших количествах, применяют перколяторы из жести, оцинкованного железа или луженой меди. Им придают форму конуса или цилиндра с коническим дном. Они снабжены сливным краном и хорошо пригнанной крышкой (рис. 3).

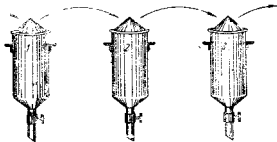


Рис. 3. Батарея перколяторов

Чтобы получить концентрированный экстракт и уменьшить расход растворителя, сосуды для настаивания или перколяторы объединяют в батареи и экстракцию ведут по принципу противотока.

Сырье загружают во все сосуды (перколяторы), а растворитель заливают сначала только в один и оставляют стоять не менее суток. Затем экстракт из первого сосуда переливают во второй. Сырье после первой экстракции заливают новой порцией растворителя и опять некоторое время выдерживают. Затем раствор из второго сосуда переливают в третий, из первого снова во второй, а первый в третий раз заполняют растворителем. Так последовательно растворитель пропускают через все сосуды. В результате получается достаточно концентрированный экстракт, пригодный к дальнейшей переработке.

По окончании одного цикла экстракций первый сосуд опорожняют и заполняют свежим сырьем. Первый сосуд теперь считают последним, второй — первым, третий — вторым и т. д.

Чтобы ускорить экстракцию и достичь полноты извлечения при малой затрате растворителя, применяют аппарат Сокслета (рис. 4). Он весьма удобен для аналитических исследований (например, для опре-

деления маслячности семян), но в ряде случаев может быть использован и для накопления продуктов. Недостаток его — сравнительно малая емкость (обычная вместимость 20—50 г исходного материала).

Для переработки 3—10 кг сырья рекомендуется автоматический экстрактор (рис. 5). В его конструкции учтены особенности автоматических экстракторов, применяемых в лабораториях и в промышленности. Перколяторы между собой и с пленочным испарителем соединены системой стеклянных трубок, снабженных кранами. Достаточно перекрыть кран, чтобы выключить из цикла под загрузку и разгрузку любой перколятор. По окончании процесса через патрубок 5 подают в перколятор перегретый пар, с помощью которого удается отогнать почти весь растворитель.



Рис. 4.
Аппарат
Сокслета

Пленочный испаритель, служащий для концентрирования экстракта, представляет собой конусный сосуд, соединенный с цилиндром. По впаиванию в цилиндре змеевику проходит пар. Нагревается только та часть жидкости, которая соприкасается со змеевиком. Растворитель испаряется и через холодильник вновь поступает в перколятор. Очередная порция раствора омывает змеевик тонким слоем (пленкой) и быстро вскипает. Скорость отгонки — 5—10 л в час. Уровень жидкости в испарителе остается постоянным, так как экстракт непрерывно поступает в него из перколятора через сифонную трубку. Концентрированный экстракт сливается периодически. В пожарном отношении такой испаритель безопасен.

Парообразователь снабжен обратным холодильником, благодаря чему объем воды в нем во время работы не меняется.

В пленочном испарителе можно отгонять растворители из экстрактов, полученных настаиванием и в простых перколяторах. Для ускорения отгонки растворителей, особенно высококипящих, рекомендуется создавать вакуум водоструйным насосом. К прибору в этом случае подключают более мощную охлаждающую систему, предотвращающую потерю растворителя.

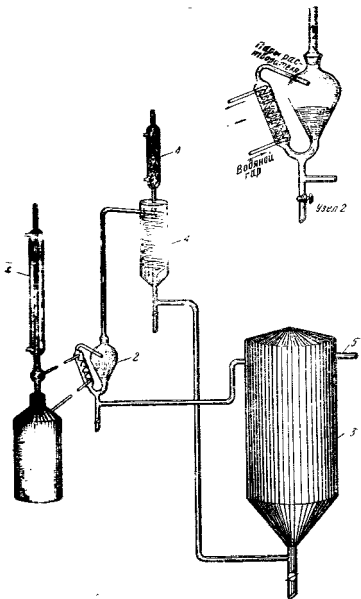


Рис. 5. Схема аппаратуры для автоматической экстракции:
 1 — парообразователь; 2 — пленочный испаритель; 3 — перколя-
 торная колонка; 4 — холодильник; 5 — патрубок для соедине-

Концентрируют растворы и в колбах Вюрца, как и в любых других, имеющих насадку для соединения с холодильником. Если экстракта много, рекомендуется непрерывно подавать его в колбу — с той же ско-

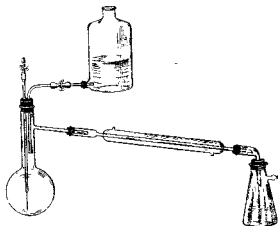


Рис. 6. Прибор для концентрации растворов в вакууме
ростью, с какой отгоняется растворитель. В этом случае прибор собирают так, как показано на рис. 6, причем растворитель можно отгонять и в вакууме.

II. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Последовательная обработка растворителями

Сумму веществ, полученную простым упариванием экстракта, следует подвергнуть групповому разделению и очистить от примесей. Полезно обрабатывать смесь последовательно разными растворителями. Очередность обработки зависит от природы разделяемых веществ. Если возникает необходимость освободиться от смолистых и воскообразных веществ, то в ряде случаев промывают экстракт петroleйным эфиром или ацетоном.

Извлечения в растворителях, не смешивающихся с водой, целесообразно разделять на нейтральную, кислую и фенольную части. Для этого разбавленный раствор экстрактивных веществ помещают в делительную воронку, туда же приливают 2—5-процентный раствор бикарбоната натрия и взбалтывают. После расслаивания водный раствор отделяют и повторяют операцию с новой порцией бикарбоната натрия. Содержащиеся в экстракте органические кислоты превращаются в натриевые соли и переходят в водный раствор. Если прилить к раствору разбавленную серную кислоту, то соли разлагаются. Органические кислоты могут быть отделены фильтрованием или с помощью органического растворителя (эфира).

Свободный от кислот экстракт затем обрабатывают 5—10-процентным раствором щелочи для отде-

ления фенолов*. Из освобожденного от кислот и фенолов экстракта отгоняют нацело или частично растворитель: остаются нейтральные продукты.

По приведенной методике обычно исследуют растительные смолы.

Чтобы выделить алкалоиды из дихлорэтанового или хлороформного экстракта, его взбалтывают с разбавленным раствором минеральной кислоты. Основные переходят в соли и растворяются в воде; остальные вещества остаются в растворителе. Кислый раствор подщелачивают, благодаря чему выделяются алкалоиды. Их отфильтровывают или извлекают подходящим растворителем (эфир, хлороформ).

Разделение с помощью несмешивающихся растворителей

Индивидуальные вещества из смесей можно выделять, распределяя их в двух несмешивающихся растворителях. Применяются, например, такие пары растворителей: петролейный эфир—85-процентный спирт, бензол—водный раствор ацетона. Петролейно-эфирный или бензольный экстракт встряхивают со спиртовым или ацетоновым раствором. После расслаивания нижний слой отделяют; операцию повторяют несколько раз. Затем из каждого слоя отгоняют растворитель, а остаток кристаллизуют или хроматографируют.

Надо помнить, что неполярный растворитель обогащается при этом углеводородами, простыми эфирами и подобными им веществами. Спирты, карбонильные соединения, кислоты и некоторые их производные переходят в полярный растворитель.

Следует отметить, что описанный метод позволяет осуществить только групповое разделение веществ.

Тот же принцип лежит в основе противоточного распределения**. Он заключается в том, что один

* Если по данным предварительного исследования кислотная фракция отсутствует или незначительна, промывание бикарбонатом натрия можно исключить.

** Современные методы эксперимента в органической химии. Под редакцией И. Л. Кривяцка. Госхимиздат, М., 1950.

растворитель многократно (до ста раз) промывают друг за другом в последовательно соединенных приборчиках, что позволяет проводить и перемешивание слоев растворителей и разделение их одновременно во всей системе. Этот метод в отличие от предыдущего дает возможность выделять индивидуальные вещества, причем даже из таких смесей, которые другими способами неразделимы.

Хроматография

Хроматографический анализ — один из самых распространенных методов выделения и идентификации веществ. Обычно различают три основных вида хроматографии — адсорбционную, ионообменную и распределительную. В основе их лежит различная степень адсорбируемости молекул или ионов на твердом веществе (адсорбционная и ионообменная хроматография), либо различное распределение их в жидкостях, одна из которых связана с твердым носителем (распределительная хроматография).

Адсорбционная хроматография

Адсорбционная хроматография осуществляется на окиси алюминия, карбонате кальция, силикагеле, целлюлозе, активном угле и других адсорбентах. В качестве примера ниже приводится описание одного из распространенных вариантов этого метода — хроматографии на окиси алюминия. Техника работы с применением других веществ отличается лишь в деталях: способом приготовления и регенерации адсорбента, заполнением колонок, подбором растворителей.

Приготовление активной окиси алюминия. Если нет специальной «окиси алюминия для хроматографии», 1–2 кг обычной окиси алюминия помещают в большую эмалированную кастрюлю, заливают двойным объемом 5-процентной соляной кислоты и нагревают 10 минут, все время помешивая. Если после этого жидкость не изменяет окраски бумажки конго, ее сливают, добавляют соляную кислоту и опять нагревают, добиваясь устойчивой кислой реакции в промывных водах.

Обработанную таким образом окись алюминия промывают несколько раз водопроводной водой (де-активировать), переносят на фарфоровую воронку и опять промывают дистиллированной водой при слабом отсасывании. Промывание прекращают, когда появится нейтральная реакция на лакмус или универсальный индикатор. После этого окись алюминия насыщают тонким слоем на силикатное или органическое стекло и высушивают на воздухе. Затем переносят ее на алюминиевый или эмалированный противень и прокаливают 8—12 часов при 400—450°. Охлажденную окись алюминия ссыпают в банку с притертой пробкой или в колбу с резиновой пробкой и хранят как «кислую окись алюминия».

Кислой окисью алюминия разделяют углеводороды и кетоны. Другие вещества обычно разделяют на нейтральной окиси алюминия.

Для получения нейтральной окиси алюминия вводят еще одну операцию: обработанную соляной кислотой и промытую водой окись алюминия смачивают одним объемом 1-процентного раствора аммиака, затем переносят на фильтр. Промыв ее дистиллированной водой до нейтральной реакции на фенолфталеин, активируют прокаливанием, как было указано выше.

Отработавшую окись алюминия можно регенерировать, для чего надо ее последовательно промыть спиртом, разбавленной соляной кислотой, водой и прокалить в описанных выше условиях.

Определение активности окиси алюминия по Брокману*. В зависимости от содержания воды в окиси алюминия различают шесть степеней ее активности, с которой связана разделяющая способность адсорбента, характер и глубина вторичных процессов (окисление, дегидратация, полимеризация и др.).

Окись алюминия, содержащая 2—3% влаги, имеет наивысшую активность, условно принимаемую за единицу. Активность окиси алюминия с 20% воды соответствует шести.

Образцы нужной активности готовят из свежeproкаленной окиси алюминия. Для этого к ней добавляют воду и перемешивают в течение 2 часов в закрытой

* Brockmann, *Sodder. Ber.*, 74, 73 (1941).

~~Сколько~~ Сколько, примерно, нужно добавлять воды — ~~это~~ из графика на рис. 7.

Фактически приходится обычно иметь дело с активностью от 1,5 до 5. Активность, равная единице, достижима и к тому же вызывает нежелательные побочные процессы. Адсорбент с активностью 6 имеет очень слабой разделяющей способностью.

Степень активности определяется индикаторами Брокмана всякий раз перед работой. Определение проводят в вытянутой с одного конца трубки длиной 12—15 см и с внутренним диаметром 1,5 см (рис. 8). Весь суженный ее нижний конец запол-

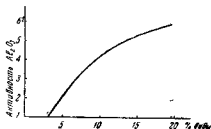


Рис. 7. Зависимость активности окиси алюминия от содержания влаги

няют ватой, накрывают вату кружком фильтровальной бумаги и насыпают испытуемую окись алюминия до высоты 5 см. Чтобы получился равномерно уплотненный

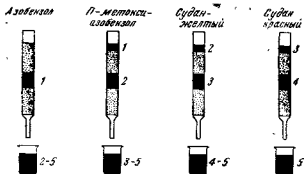


Рис. 8. Схема для определения активности окиси алюминия по Брокману

слой, слабо постукивают по трубке резиновой пробкой или стеклянной палочке. Затем адсорбент также накрывают кружком фильтровальной бумаги и закрепляют пробку строго вертикально в штативе. В трубку осто-

рожно, по палочке, наливают 10 мл раствора одного из указанных на рисунке красителей в смеси петролейного эфира и бензола (4:1). После того как раствор почти нацело впитается, адсорбент промывают дважды смесью чистых растворителей (каждый раз берут 10 мл) и наблюдают за продвижением окрашенной зоны.

Если был взят азобензол и после промывания он оказался в средней части адсорбента, то активность образца принимают за единицу. Если краситель стечет вместе с растворителем в приемник, активность равна двум и выше. Если был взят *p*-метоксиазобензол и полностью при промывании удержался в верхней части столбика окиси алюминия, активность также принимают за единицу. Передвижение этого красителя до средней части столбика указывает на то, что активность равна двум. Подобным образом определяют активность окиси алюминия и в остальных случаях, подбирая соответствующий краситель по данным, приведенным на рис. 8.

Растворы индикаторов готовят по прописи: 40 мг красителя на 100 мл смеси петролейного эфира и бензола, взятых в соотношении 4:1. Растворители высушивают над металлическим натрием.

Предварительное хроматографирование. Для успешного разделения смесей методом хроматографии необходимо учитывать не только марку адсорбента и его активность, но и количественное соотношение разделяемой смеси и адсорбента, а также правильную последовательность использования растворителей.

Применяя разные количества окиси алюминия, с помощью хроматографии можно решить различные задачи.

В ряде случаев целесообразно проводить предварительное хроматографирование, т. е. групповое разделение смесей на сравнительно небольшом слое адсорбента.

Ниже приводится описание типового опыта разделения смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений (например, фракции эфирного масла). В широкую цилиндрическую или коническую делительную воронку (рис. 9) насыпают немного стеклянных или фарфоровых бусинок и поверх них кладут

Сборка. Воронку прочно закрепляют в штативе, на две трети заполняют петролейным эфиром и через узкую коническую воронку вносят окись алюминия. Последнюю просеивают через небольшое сито, расположенное над воронкой. Легким постукиванием достигается непрерывность и равномерность поступления адсорбента. Нижний конец воронки, направленный строго по оси делительной, держат на расстоянии около 1 см от поверхности растворителя. Во время заполнения кран делительной воронки приоткрывают так, чтобы объем вытекающей жидкости соответствовал количеству внесенной окиси алюминия. Уровень петролейного эфира должен оставаться постоянным. Адсорбента берут в 5—15 раз больше, чем разделяемой смеси.

Когда будет внесен весь адсорбент, избыток растворителя сливают так, чтобы над окисью алюминия оставался слой не более 1 мм. Затем, избегая взмучивания, покрывают окись алюминия фильтровальной бумагой. На нее наливают по стеклянной палочке 50-процентный раствор разделяемой смеси в петролейном эфире, сразу же открывают кран и начинают непрерывно сливать растворитель со скоростью 1—2 капли в секунду. Как только уровень раствора над окисью алюминия снизится до 1 мм, тем же способом добавляют немного чистого растворителя. После двухкратного повторения этой операции можно быть уверенным, что вся смесь нанесена на окись алюминия, и растворитель можно налить до верха воронки. Чтобы обеспечить достаточный запас растворителя и автоматическое поступление его на адсорбент, берут узкогорлую колбу, наливают ее до верха петролейным эфиром и перевертывают горлышком вниз в делительную воронку, как показано на рис. 9.



Рис. 9. Прибор для предварительного хроматографирования

Очень важно не упустить момента, когда из воронки сольется чистый растворитель (его следует возвращать в воронку) и начнет поступать первая порция раствора вещества (элюата). Этот момент

можно определять, сравнивая количество поступившего и вытекшего растворителя, или заметить по появлению струек в нижней части воронки. С этого момента начинают отбор фракций равными порциями по 50, 100 мл и более, отгоняют растворитель и определяют вес фракций. Для отгонки удобно пользоваться

грушевидными колбами с нормальными шлифами (рис. 10).

Чтобы предотвратить бурное вскипание жидкости, вставляют в колбу длинный капилляр, перетянутый у одного конца и загнутый крючком у другого, как показано на рис. 11.

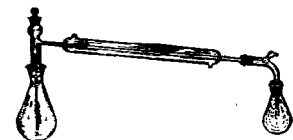


Рис. 10. Прибор для отгонки растворителя в вакууме

Капилляр делают такой длины, чтобы загнутый конец его почти доходил до верхней пробки; за этот конец капилляр удобно вынимать из колбы, например, для регенерации. Последнюю проводят

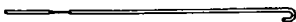


Рис. 11. Капилляр

быстрым протягиванием капилляра через пламя газовой горелки или спиртовки перед доливанием в колбу каждой новой порции раствора. Жидкость заполняет лишь укороченную часть капилляра, и выжигание ее не приводит к сколько-нибудь заметным потерям вещества.

После того, как основная часть растворителя отогнана, приемник заменяют маленькой колбой, а остатки растворителя удаляют в вакууме водоструйного насоса. Если оставшееся вещество — жидкое, его собирают в стеклянный баллончик, который делают из отрезка трубки. Сначала оттягивают два капиллярных отростка: один длинный и тонкий, другой короткий и потолще. Затем заплавляют утолщенный конец и раздувают шарик нужного размера (рис. 12).

Чтобы перенести фракцию из грушевидной колбы в баллончик, его шарик слегка нагревают в пламени горелки и быстро опускают тонким капилляром до дна колбочки. Жидкость втягивается почти нацело. В баллончике ее удобно взвешивать, хранить и с его помощью переливать в любой сосуд. Диаметр капилляра подбирают в зависимости от вязкости жидкости.

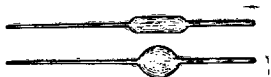


Рис. 12. Баллончики

Твердое вещество также можно количественно перенести в пробирку для перекристаллизации. С этой целью его предварительно растворяют при нагревании в минимальном количестве растворителя (в данном случае, в петролейном эфире). Перенеся раствор в другой сосуд, колбу и баллончик ополаскивают небольшим количеством чистого растворителя. Раствор ставят на кристаллизацию. Если кристаллизация не наступает, то часть растворителя отгоняют. Для этого в стаканчик с нагретой водой помещают пробирку с раствором и опускают в нее конец трубочки, соединенной с водоструйным насосом (рис. 13).

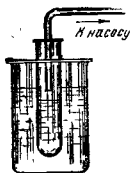


Рис. 13. Прибор для испарения избыточного растворителя

Адсорбент промывают петролейным эфиром до тех пор, пока количество вещества во фракциях станет незначительным. После этого приступают к элюированию спиртом, собирая фракции, как указано выше.

Описанным приемом удастся грубо разделить смесь на углеводороды (петролейноэфирный элюат) и спирты и кетоны (спиртовой элюат). Исходной смеси теряется 10—15%. Если после промывания адсорбента спиртом дефицит превышает 20%, то, вероятно, в смеси находятся органические кислоты, которые могут быть отмыты водно-спиртовым раствором фосфорной кислоты. (Элюаты нейтрализуют содой, концентрируют, вновь подкисляют и переводят в эфир).

Для предварительного хроматографирования применяют нейтральную окись алюминия с активностью от 2 до 3.

Описанный метод иногда позволяет выделить сразу индивидуальные вещества. Однако чаще приходится объединять несколько фракций со сходными физическими свойствами и повторно хроматографировать на колонке с большим количеством окиси алюминия.

Хроматографирование на колонке. Для собственно адсорбционной хроматографии подбирают правильные размеры колонки, подходящую активность окиси алюминия и нужное соотношение адсорбента и исследуемого вещества. Колонка представляет собой трубку с краном. Отношение ее диаметра к толщине слоя адсорбента — 1:20. Свободное пространство над адсорбентом — 10—15 см. Для разделения углеводов применяют окись алюминия с активностью 1,5—2, для разделения спиртов, азуленов, кетонов — 2—3,5, лактонов — 3—4. Среднее весовое отношение углеводов и других трудно разделяемых соединений к адсорбенту — 1:80, кислородных производных — 1:40.

Заполняют колонку, вносят вещество и элюируют так же, как описано выше. Только, в отличие от предварительного хроматографирования, отбирают большее количество фракций. Чем больше фракций, тем точнее разделение.

Определяя вес вещества во фракциях измеренного объема и откладывая полученные значения на график, можно наглядно иллюстрировать ход процесса разделения (рис. 14).

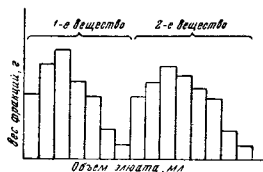


Рис. 14. Выход фракций при хроматографировании на окиси алюминия

Когда один растворитель перестает вымывать заметное количество вещества, переключаются на другой. Нейтральные соединения рекомендуется последовательно элюировать петролевым эфиром, бензолом, эфиром, спиртом. Иногда применяют смешанные ра-

створители, например петролейный эфир — бензол в соотношении 1:1.

Чтобы получить вещество в чистом виде, его перекристаллизовывают или перегоняют. Перегонять удобно в воронтичковых колбах (рис. 15). Желательно иметь их набор вместимостью 1, 3, 5, 10 и 20 мл.

Во избежание перебрасывания вещества помещают в нижнюю часть колбы стеклянную вату. Важно, чтобы стеклянные волокна не попали в воронтичок, так как иначе в него будет переходить жидкость под действием капиллярных сил. Поэтому вату сначала закладывают в стеклянную трубку, конец трубки опускают на дно и палочкой выталкивают вату. Из баллончика сливают на вату вещество (фракцию), колбу закрывают пробкой, помещают в стакан с глицерным или парафином и перегоняют в вакууме. Сбравшуюся в воронтичке жидкость извлекают баллончиком со слегка загнутой нижней частью капилляра.

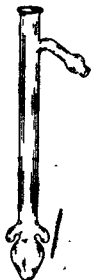


Рис. 15.
Воронтич-
ковая колба

Для характеристики вещества определяют его показатель преломления и удельный вес, в оптически деятельных соединениях измеряют, кроме того, угол вращения.

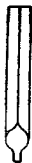


Рис. 16.
Микропик-
нометр

Определяя показатель преломления, каплю жидкости наносят на призму рефрактометра из капилляра баллончика. Измерения проводят при 20°. Если отклонения от этой температуры невелики, то в результат вносят поправку: при повышении температуры на 1° уменьшают его на 0,0004, при понижении на 1° — увеличивают на столько же. Так получают приведенное значение n_D^{20} .

Удельный вес устанавливают с помощью пикнометра емкостью 0,5 и 1 мл. Если вещества имеется всего 10—20 мг, пользуются микропикнометром, сделанным из капиллярной трубки (рис. 16).

В него осторожно втягивают жидкость через оттянутый носик с помощью резиновой пипетки, натя-

нутой на верхний конец. Как только жидкость достигнет капилляра, она заполнит его. Перед взвешиванием пипетку снимают, а носик аккуратно обтирают фильтровальной бумагой.

Микропикнометр позволяет определять плотность вещества с точностью до третьего знака, что достаточно для сравнения свойств фракций:

Угол вращения плоскости поляризации удобно измерять в микрокуветах длиной 2 или 5 см. Они делаются из трубочки, диаметр отверстия которой — 1—2 мм. В этом случае на определение требуется совсем немного вещества. Результаты сводят в таблицу следующей формы:

№ фракции	Количество элюата	Количество вещества	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$

Фракции с совпадающими константами объединяют. Если резкого изменения свойств в соседних фракциях не наблюдается, проводят их повторное хроматографирование.

Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит обратимый обмен между ионами ионообменника и ионами, содержащимися в растворе. Способностью избирательно поглощать те или иные ионы обладают синтетические смолы. Их называют ионообменными смолами или ионитами. Они широко применяются для препаративного выделения различных природных соединений и для разделения сложных смесей.

Иониты — твердые, нерастворимые в воде и органических растворителях высокомолекулярные вещества с кислотными (катиониты) или основными (аниониты) группами. Катиониты способны обменивать катионы, аниониты — анионы. И те и другие — полимерные вещества с сетчатой структурой. Этим объясняется их нерастворимость и способность к набуханию.

Известные в настоящее время марки ионитов различаются главным образом ионообменной емкостью.

Последняя зависит от количества, природы и степени диссоциации активных групп, фиксированных на сетках макромолекулы ионита. Активными группами в катионитах могут быть — SO_3H , — $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, — COOH , — SH ; в анионитах — NH_2 , $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$.

Ионообменная способность зависит от pH среды, концентрации хроматографируемого раствора, природы поглощаемых ионов, времени контакта и от других факторов.

На ионитах разделяют смеси в колонках. В качестве колонки может быть взята обычная стеклянная трубка. Один конец ее оттягивают, а на другом впаивают отвод (рис. 17). В хорошо пригнанную резиновую пробку вставляют небольшую изогнутую под прямым углом трубочку. На все выводы из колонки надевают резиновые шланги с зажимами. Этими шлангами колонку можно соединить с водонапорным сосудом (склянкой с тубусом внизу).

Ионит, выбранный для разделения, измельчают, просеивают и, отвесив нужное количество, помещают в стакан с водой. На другой день набухшую смолу переносят в колонку. Здесь ее регенерируют и переводят в ионную для работы форму, подавая из напорного сосуда через верхнюю трубку разбавленные растворы кислот, щелочей или солей. Такой обработкой ионообменник переводят в H- или OH-форму или же заряжают другими ионами.

Затем ионообменный фильтр тщательно промывают дистиллированной водой (до отрицательной реакции на соответствующий ион). Промывать целесообразно противотоком, присоединив напорный сосуд к нижнему выводному шлангу. Помимо того, что при этом ионит отмывается, он еще разрыхляется и освобождается от воздуха.



Рис. 17. Ионообменная колонка

Как во время работы, так и в перерывах ионит должен быть покрыт слоем жидкости.

Когда ионообменник подготовлен, через колонку начинают фильтровать исследуемый раствор. Скорость фильтрации — не более 0,5 л в час. Так как произойдет обмен ионами, на ионите окажутся ионы веществ, предназначенных для разделения. В силу различной основности адсорбированных соединений, в слое ионита произойдет последовательный двойной обмен: вещества с большей основностью окажутся вверху, с меньшей — продвинулись вглубь ионита. Часто этот этап работы называют сорбцией. Ее завершают, как правило, промыванием ионита водой.

Заключительная стадия — десорбция, т. е. вытеснение из ионообменника сорбированных ионов. Для этого вводят в колонку определенный объем раствора сильного электролита (чаще всего минеральной кислоты или щелочи), а затем промывают ее водой. Вытекающий из колонки раствор собирают по фракциям. Чистые вещества из них выделяют подходящим способом.

Таким образом, многократно повторяя сорбцию и десорбцию, разделяют значительные объемы растворов смесей на сравнительно небольших количествах смолы. Это позволяет применять иониты в промышленных масштабах для деминерализации воды, очистки гидролизатов, извлечения алкалоидов, органических кислот, редких металлов и т. д.

Отечественная промышленность вырабатывает много различных ионообменных смол: катиониты КУ-1, КУ-2, СБС, СДВ-3, аниониты АН-1, АН-2Ф, ММГ-1, ПЭ-9, ДЭ-10 и др.

Распределительная хроматография

Методом распределительной хроматографии можно разделить смесь, компоненты которой имеют различные коэффициенты распределения между двумя не смешивающимися растворителями (фазами). Одна фаза называется стационарной, или неподвижной (например, вода, сорбированная на силикагеле, целлюлозе и др.); вторая фаза называется подвижной. В ней ра-

створяют и исследуемую смесь; раствор пропускают через пропитанный водой носитель.

Различают три вида распределительной хроматографии: одномерную, двухмерную и трехмерную. Первые два вида относятся к бумажной хроматографии, так как одно- и двухмерную хроматограммы получают на бумаге; третий вид относится к колоночной хроматографии, так как хроматограмму получают на колонке с сорбентом.

Хроматография на бумаге

Хроматографию на бумаге применяют для разделения микроколичеств смеси веществ. Этот метод приобрел огромное значение в исследовании белков, углеводов, жиров, антибиотиков, гормонов, каротиноидов, алкалоидов и многих других природных соединений. Вначале им пользовались главным образом для аналитической идентификации соединений. В настоящее время он применяется и для препаративного выделения чистых веществ из весьма сложных смесей.

Содержащаяся в бумаге сорбирующая вода служит неподвижной фазой, сама бумага — носителем. В качестве подвижной фазы применяется смесь органических жидкостей и воды в разных соотношениях. В этом методе проявляется также вполне выраженная адсорбция, поэтому он не воспроизводит распределительную хроматографию в чистом виде.

Есть два варианта вертикальной хроматографии на бумаге — восходящая и нисходящая. (Известная теперь горизонтальная, или круговая, хроматография здесь не рассматривается).

Чтобы получить восходящую одномерную хроматограмму, вырезают из специальной (хроматографической) бумаги полоску длиной 30—40 см, проводят черным карандашом линию на расстоянии 2,5 см вдоль короткого края и легким касанием капиллярной пипетки наносят на эту линию маленькие капли исследуемых растворов. Желательный диаметр каждого пятна — не более 5—6 мм, а расстояние между ними — 2—3 см. Бумагу просушивают так, чтоб испарился растворитель. Если нужно увеличить концентрацию раствора, операцию повторяют, причем каждую но-

вую каплю наносят после высыхания предыдущей. Затем полоску помещают в герметически закрытый сосуд (широкий цилиндр, банку, остекленный ящик) с растворителем на дне. Ее подвешивают на стеклянных крючках в пробке или с помощью скрепленных между собой палочек, чтобы бумага не касалась стенок, а конец ниже места нанесения капель был погружен в растворитель (рис. 18).

Растворитель, поднимаясь фронтом вверх по бумаге, встречает нанесенные смеси веществ. По мере продвижения растворителя продвигаются и компо-

ненты смесей, но с различными скоростями, в силу чего каждый из них занимает свое определенное положение.

Хроматография длится 15—20 часов, в течение которых растворитель успевает пропитать большую часть бумаги. Полоску вынимают из сосуда, высушивают и проявляют реагентом, дающим окрашенные соединения с анали-

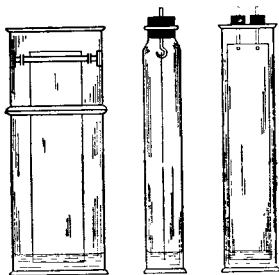


Рис. 18. Сосуды для восходящей хроматографии

зируемыми веществами. Реагент наносят пульверизатором. Вместо этого бумагу можно погрузить в ванночку с реагентом. Там, где скопилось вещество, появится окрашенное пятно. Его надо сразу же зафиксировать, обведя простым карандашом, так как со временем оно может исчезнуть. Полученная таким образом картина пятен и называется хроматограммой.

Качественный анализ хроматограмм, т. е. идентификацию разделенных веществ, проводят несколькими способами. Укажем на два из них. Наиболее простой — так называемый способ «свидетелей» — заключается в том, что на одной и той же полосе бумаги отдельно хроматографируют исследуемую смесь и набор известных (предполагаемых) веществ. Капли «свиде-

телей» и смеси наносят на бумагу в один ряд по линии старта. На хроматограмме визуальюно сопоставляют положение окрашенных пятен неизвестных компонентов с положением известных.

Другой способ идентификации — определение коэффициента подвижности R_f * и сравнение полученных значений с литературными данными:

$$R_f = \frac{\text{скорость движения вещества}}{\text{скорость движения фронта растворителя}}$$

Практически R_f определяют так (рис. 19): на хроматограмме измеряют расстояние от линии старта вещества до центра пятна (Б), затем от линии старта до линии фронта растворителя (А) и определяют отношение отрезков. Иначе говоря, $R_f = \frac{Б}{А}$.

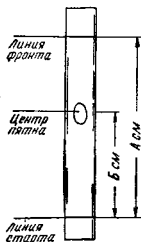


Рис. 19. Схема расчета R_f на хроматограммах

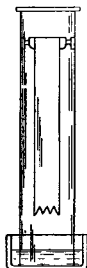
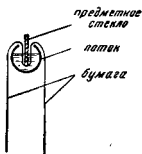


Рис. 20. Сосуд для нисходящей хроматографии

Постоянство значения R_f зависит от условий хроматографии: качества бумаги, природы и чистоты растворителей, температуры, концентрации растворенного вещества и от других факторов. Этот способ менее надежен, чем способ «свидетелей».

Нисходящая хроматография по сравнению с вос-

* R от *ratio* — отношение, f — фронт.

ходящей имеет то преимущество, что подвижный
творитель может стекать по каплям с края бу
Это позволяет осуществлять более четкое раздел
медленно движущихся веществ с близкими з
ниями R_f .

В верхней части герметически закрытого с
(рис. 20) закрепляют ваниочку (лоточек) с раст
тел-м; в него погружают тот край полоски, окол
торого нанесены капли с веществом. Противоп
ный конец листа свисает, но не касается дна со
На нижнем крае бумаги обычно вырезают зуб
служащие точками стекания растворителя. Рас
зубчиков определяют эмпирически. Например, н
доске шириной 14 см основание каждого зубч
2,5 см, расстояние между их вершинами — 1 см.
Живать бумагу в подвешенном состоянии можно
тикально поставленным в лоточек предметным
лом или же с помощью двух стеклянных пал
скрепленных по краям резиновыми колечками.

Двухмерная бумажная хроматография по ср
нию с одиомерной более эффективна. К ней п
гают при анализе наиболее сложных смесей, напр
аминокислот в белковых гидролизатах. Для
каплю исследуемого раствора наносят в угол ква
ного листа бумаги и хроматографируют сначала
ном направлении, а затем, после просушивания
цесс повторяют в другом растворителе, поверну
матограмму на 90° .

Хроматография на колонке

Если в колонку с силикагелем, пропитанным
ввести раствор веществ А и Б в хлороформе (р
слева), а затем, промывать колонку хлороформ
начнется распределение веществ между органич
растворителем и водой. Допустим, что коэффи
распределения вещества А значительно больше
вещества Б. Тогда проходящий через колонку р
будет обогащаться веществом Б, так что через
торое время оба вещества займут положение, у
ное на рис. 21, справа. В конечном счете вытек
фракции будут содержать исходные веществ
дельно.

Если коэффициенты распределения веществ в данной паре растворителей близки по значениям, то разделение смеси не будет столь четким. Наиболее подходящие растворители подбираются опытным путем.

Для практической работы берут обычную хроматографическую колонку и снабжают ее большой каплевой воронкой, укрепленной на пробке. Колонку заполняют специально подготовленным носителем (силикагелем, бумажным порошком и т. п.). В качестве примера приведем один из вариантов подготовки силикагеля.

Определенное количество жидкого стекла (уд. в. 1,35) вдвое разбавляют водой и вводят в раствор несколько капель индикатора — метилового красного. Все время помешивая стеклянной палочкой, осаждают из раствора 10 н. соляной кислотой гель. Кислоту прекращают приливать тогда, когда смесь в течение 30 минут не меняет светлорозовой окраски. Комочки разбивают и опять добавляют соляную кислоту до кислой реакции. На другой день сифоном сливают слой жидкости над гелем, заливают остаток водой, дают отстояться и снова сифонируют. После этого гель отфильтровывают на воронке Бюхнера через полотно, многократно промывая дистиллированной водой до полного исчезновения кислой реакции на конго. Промытый осадок переносят в стакан, заливают водой и фракционируют взмучиванием, отделяя ту фракцию, которая оседает в первые 10 минут. Ее переносят на фильтр и, для удаления избытка воды, промывают 95-процентным спиртом. Силикагель высушивают до постоянного веса сначала при $75-80^{\circ}$, потом при 105° . Порошок освобождают от крупных частиц просеиванием через шелковое сито № 43 и сохраняют в банке с притертой пробкой.

В продаже есть готовые образцы силикагелей, которые можно использовать в ряде случаев. Однако они не всегда однородны и требуют дополнительной обработки.

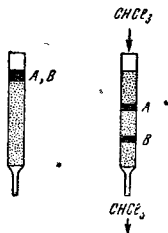


Рис. 21. Схема распределения смеси веществ в колонке

Заполнение колонок, внесение разделяемой смеси, элюация и обработка фракцией проводятся так же, как в адсорбционной хроматографии.

Газожидкостная хроматография

В последние годы в анализе и разделении эфирных масел и других природных смесей на составные части все большее значение приобретает газожидкостная распределительная хроматография, которая широко используется для выделения индивидуальных углеводородов из природного газа, нефти и др.

Она основана на многократном перераспределении смеси паров между движущимся газом и жидкостью, адсорбированной на большой поверхности инертного носителя. В качестве неподвижной жидкости применяют дибутилфталат, силиконовое масло, а также другие химически стойкие и высококипящие вещества. Носителем служит измельченный кизельгур или фарфор.

В сравнении с описанной выше распределительной хроматографией данный метод отличается очень высокой эффективностью, превышающей в десятки раз эффективность лучших ректификационных колонок. Достигается это значительным увеличением длины пути, на котором происходит контакт разделяемых веществ с жидкостью и газом. Другое важное достоинство газожидкостной хроматографии — возможность вести процесс при больших скоростях газового потока и автоматическое обнаружение даже небольших количеств вещества, содержащихся в выходящем из колонки газе. Хроматографирование продолжается всего 20–30 минут. Колонка, заполненная носителем и адсорбентом, может быть использована многократно.

В настоящем руководстве не ставилась цель описывать примеры разделения веществ методом газожидкостной хроматографии — это выходит за рамки поставленных нами задач. Принципы и практические примеры работ этим методом изложены в книгах: Филлипс К. Хроматография газов. Издательство, М., 1958 и Кейлеманс А. Хроматография газов. Издательство, М., 1959.

Электрофорез на бумаге

Вещества, в молекулах которых есть полярные группировки ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др.), можно разделить в растворах наложением электрического поля. Такой метод называется электрофорезом.

Наиболее просто электрофорез выполняется на бумаге или на гелях некоторых коллоидов (например, на агар-агаре). Его проводят в приборах, изготовленных на заводах или в самих лабораториях. Основная часть прибора — сосуды с электролитом (рис. 22). В них погружают электроды, к которым подводят постоянный ток напряжением 100–300 в (иногда до 1000 в).

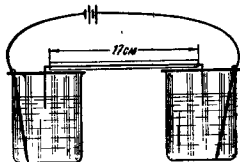


Рис. 22. Схема прибора для электрофореза на бумаге

Хроматографическую бумагу, обработанную буферным раствором, закрепляют в горизонтальном положении на рамках, подставках или между стеклянными пластинками таким образом, чтобы свисающие концы ее погружались в электролит. Направление движения заряженных частиц в разделяемых веществах определяет рН электролита.

Рассмотрим электрофорез аминокислот. В кислом буферном растворе кислота находится в виде катиона $\text{NH}_3^+ \cdots \text{COOH}$ и, следовательно, под влиянием электрического поля будет двигаться к катоду. В щелочном буфере она превратится в анион $\text{NH}_2 \cdots \text{COO}^-$ и направится к аноду. В изоэлектрической точке аминокислота будет представлять собой биполярный ион $\text{NH}_3^+ \cdots \text{COO}^-$, неподвижный в электрическом поле.

Таким образом, подбирая определенный состав электролита, разделяют смесь аминокислот на основные, кислые и нейтральные. В зависимости от размеров и форм частиц (при прочих равных условиях) скорости продвижения аминокислот к электродам будут неодинаковы. В результате на электрофоре-

грамме сложной смеси обнаруживается несколько кислот каждого типа. После электрофореза вещества выявляют реактивами, образующими окрашенные соединения. Флуоресцирующие вещества определяют по свечению в УФ-свете.

С помощью электрофореза на бумаге можно изучать состав различных природных смесей, таких как кислоты, углеводы, амины, алкалоиды и др. Этот метод приобрел большое значение в исследовании белков, антибиотиков, стероидов и вошел в практику биохимических и клинических лабораторий как важный и тонкий метод не только качественного, но и количественного анализа.

Ректификация

Ректификация на колонках — весьма эффективный метод разделения смесей. Что касается природных продуктов, то ректификация имеет наибольшее значение для получения индивидуальных соединений из эфирных масел.

Вещества со сравнительно близкими температурами кипения нельзя разделить однократной перегонкой ни при обычном давлении, ни в вакууме. Если смесь двух близкикипящих веществ разделить перегонкой на три фракции и каждую из них перегнать повторно, то первая фракция обогатится низкикипящим веществом, а последняя — высокикипящим. Удовлетворительных результатов разделения можно достичь только многократным повторением такой фракционной перегонки.

Автоматически совершаемый процесс многократного и последовательного отделения более летучих компонентов от менее летучих называется ректификацией, а приборы, в которых это происходит, — ректификационными колонками (рис. 23).

Главная часть прибора — вертикальная трубка, заполненная стеклянными колечками или спиралями из нихромовой проволоки. Колонку соединяют с перегонной колбой (кубом), где смесь нагревается до кипения. Верхнюю часть колонки снабжают так называемой головкой: конденсатор, трубка для термометра и кран для регулирования скорости отбора дистил-

лята. Если ректификацию проводят в вакууме, то перегонную колбу берут с тубусом. Вставленный в тубус капилляр для подачи воздуха обеспечивает равномерное кипение смеси. Особое приспособление, служащее для отбора фракций, позволяет менять приемник, не нарушая вакуума в системе.

Колонку окружают теплоизоляционной вакуумной рубашкой или устраивают регулируемый электрообогрев, который восполняет потери тепла. Температура в рубашке на 5° ниже температуры кипения фракции. Перед пуском колонки закрывают сливной кран на головке. Колбонагревателем доводят жидкость в кубе до кипения. Для регулирования температуры колбонагреватель включают в сеть через трансформатор. Пар, проходя через колонку, частично конденсируется в ней и полностью — в конденсаторе. Конденсат стекает по насадке обратно в куб. Эту жидкость называют флегмой. Она тесно соприкасается с паром, благодаря чему пар все время обогащается более летучими компонентами. Увеличивая обогрев, добиваются интенсивного вскипания и «захлебывания» колонки так, чтобы воздух был полностью вытеснен из насадки. После этого некоторое время прибор оставляют работать «на себя» для того чтобы установилось равновесие между паром и флегмой. И уж потом отбирают фракции.

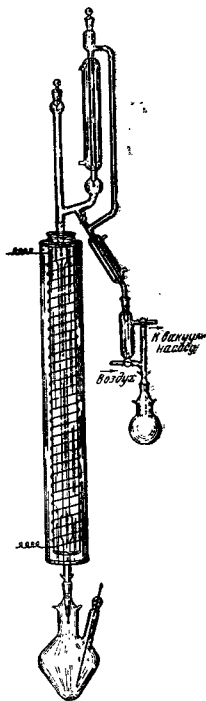


Рис. 23. Ректификационная колонка

Скорость поступления жидкости в приемник регулируют так, чтобы количество ее было в 20—30 раз меньше количества флегмы, стекающей с головки на насадку за одинаковый отрезок времени (флегмовое число). Это способствует лучшему разделению смеси. Жидкости, возвращающейся в куб, должно быть в 2—3 раза больше жидкости, стекающей на насадку (число орошения). Такое соотношение достигается соответствующим нагревом куба. Флегмовое число и число орошения определяют приблизительно подсчетом капель. Чем больше флегмовое число и поверхность соприкосновения жидкости с паром, тем полнее разделяется смесь. Эффективность работы колонок оценивают обычно числом «теоретических» тарелочек, которое рассчитывают по результатам перегонки смеси известного состава, например бензола с дихлорэтаном*.

Во время разгонки важно поддерживать постоянное давление, флегмовое число и число орошения.

Фракции отбирают в зависимости от показаний термометра, так как постоянная температура — признак того, что перегоняется индивидуальное вещество. Повышенные температуры свидетельствуют о переходном (промежуточном) состоянии. Для характеристики собранных фракций определяют показатель преломления, удельное вращение и удельный вес. Фракции с близкими свойствами объединяют.

Кристаллизация и возгонка

Кристаллизацию и возгонку широко применяют в работе с природными веществами. Техника очистки описана в доступных практических руководствах по органи-

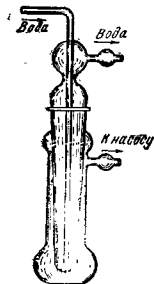


Рис. 24. Прибор для возгонки в вакууме

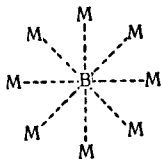
*Розенгарт М. И. Техника лабораторной перегонки и ректификации. ГХИ, 1951; Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии, выпуск II. Изд. МГУ, 1957.

ческой химии, поэтому здесь не приводится. Отметим только, что возгонку вещества лучше проводить в вакууме: это позволяет избежать разложения вещества и нацело удалить следы влаги и растворителя. Весьма удобен прибор, изображенный на рис. 24.

Разделение веществ методом кристаллизации с мочевиной

Мочевина способна давать с определенными веществами соединения включения — так называемые аддукты или мочевиновые комплексы. На этом и основан «мочевинный» метод. Он позволяет почти количественно разделить многие такие вещества, для которых все другие способы оказываются неэффективными или трудоемкими (углеводороды, спирты, жирные кислоты и др.).

Соединения включения имеют своеобразную кристаллическую решетку. Она состоит из образованных молекулами мочевины каналов, в которых находятся органические вещества. Каналы создаются вокруг внедряемой молекулы (гостя) в момент кристаллизации. Образующиеся аддукты относятся к соединениям особого типа: в них нет ни главных, ни побочных валентностей. Вандерваальсовых сил недостаточно, чтобы связать одну молекулу вещества *B* с одной молекулой мочевины *M*. Но если одна молекула *B* окружена многими молекулами *M*, то вандерваальсовы силы складываются и дают энергию, достаточную для образования соединения:



Включенная молекула как бы окружена решеткой и удерживается в ней довольно прочно. Выделить вещество можно, лишь разрушив комплекс. Это происходит при плавлении и растворении. Рентгеногра-

Физические исследования микрокристаллов показали, что структура мочевины «рыхлая», тетрагональная, в соединенных же включениях она приобретает более плотную, гексагональную, упаковку, решетка которой образует каналы со спиральным ходом.

На рис. 25 показана модель такой структуры с одной внедрившейся молекулой цетана $C_{16}H_{34}$. Для нее возможен единственный способ размещения — в «вытянутой» форме в просвете канала. Так как внедряемые молекулы должны уместиться в этих каналах, то их пространственная конфигурация и размер имеют решающее значение для образования аддукта. Например, самая широкая часть канала в кристаллах мочевины имеет диаметр $\sim 6 \text{ \AA}$, а самая узкая $\sim 5 \text{ \AA}$. Углеводороды нормального строения с поперечником $\sim 4,1 \text{ \AA}$ легко образуют соединения включения. Для углеводородов с метильным ответвлением уже требуется канал диаметром $5,5 \text{ \AA}$. Более разветвленные, а также непредельные и циклические соединения аддуктов не образуют.

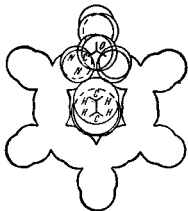


Рис. 25. Модель соединения включения молекул цетана в кристаллическую решетку мочевины

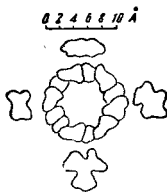


Рис. 26. Соотношение размеров молекул и канала в кристаллической решетке мочевины

Рис. 26 поясняет соотношение размеров молекул и канала мочевины *. Легкость образования и проч-

* Рис. 25 и 26 заимствованы из книги Крамера „Соединения включения“. Издательство М., 1958.

ность аддуктов возрастают с увеличением длины молекулы углеводов или их производных. Они должны содержать не менее шести углеродных атомов.

Продукты присоединения мочевины получают очень просто. Уже при смешении насыщенных растворов мочевины и исследуемых соединений, например в нагретом метаноле, выделяются гексагональные кристаллы аддукта. Образование соединений включения — равновесный процесс, поэтому избыток мочевины способствует почти полному осаждению вещества. Параллельно с этим рекомендуется проводить слепой опыт. Вещество растворяют в том же количестве растворителя, но без мочевины. Если не будет осадка, значит концентрация раствора подобрана правильно.

Смеси жидких органических соединений можно обрабатывать мочевиной без растворителя.

Комплексы разлагают горячей водой. Мочевина при этом растворяется, а включенные вещества выделяются в виде масла или твердого продукта. Отделить их от мочевины можно или непосредственно, или подходящим растворителем (эфиром, бензолом, четыреххлористым углеродом). Иногда отгоняют летучее соединение в вакууме или с водяным паром.

Кристаллизация с мочевиной применяется в исследованиях эфирных масел, растительных восков и жиров. Этот метод предложен даже для промышленного разделения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

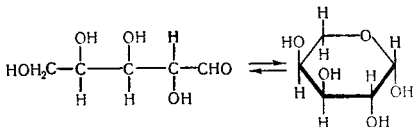
III. ПРЕПАРАТЫ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

1. Углеводы и примыкающие к ним вещества

L-Арабиноза из камеди

$C_5H_{10}O_5$

Мол. в. 150, 14



Арабиноза встречается в плодах многих растений как в свободном, так и в связанном состоянии. Ее получают обычно из камеди (гумми), которую выделяют некоторые деревья и кустарники при повреждении коры. Важнейшей составной частью камеди является полимерный ангидрид—арабан, дающий при гидролизе *L*-арабинозу.

Сырье и реактивы:

вишневая или персиковая камедь	15 г
концентрированная серная кислота	3,6 мл
мел	5 г
спирт	100 мл
уксусная кислота	15 мл
активный уголь.	

Сухую тонкоизмельченную камедь (см. примечание) помещают в колбу на 500 мл, заливают 150 мл воды. После набухания добавляют 3,6 мл концентрированной серной кислоты, предварительно разбавленной 10 мл воды, перемешивают и нагревают на кипящей

водяной бане 6 часов. К гидролизату осторожно добавляют мел до нейтральной реакции и продолжают нагревать еще час. Чтобы гидролизат не вспенивался, полезно добавить к нему несколько капель бутилового спирта.

Осадок отфильтровывают и промывают 50 мл горячей воды. Фильтрат упаривают до объема 60—70 мл в фарфоровой чашке, охлаждают, отделяют от выпавшего гипса и продолжают упаривать до густого сиропа. В чашку с сиропом добавляют 3 объема спирта, перемешивают и выпавший осадок сырого продукта отфильтровывают.

Чтобы получить чистую арабинозу, осадок смешивают с 10 мл воды и 20 мл спирта и снова фильтруют. Объединенные водно-спиртовые растворы и промывные жидкости встряхивают с 0,5 г активного угля, фильтруют и упаривают до сиропа. Заканчивают упаривание в вакууме. Сироп охлаждают, заражают кристалликом арабинозы и оставляют стоять. Как только начнется выпадение кристаллов, добавляют 10 мл спирта, смесь перемешивают и ставят в холодильник. Выделившуюся арабинозу отделяют от маточного раствора отсасыванием и перекристаллизовывают из 15 мл ледяной уксусной кислоты. Промыв препарат на фильтре небольшим количеством спирта, высушивают в вакууме.

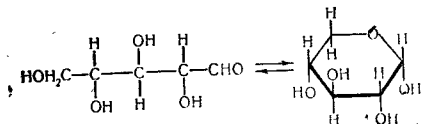
Выход 5 г. Арабиноза кристаллизуется обычно в ромбических призмах; т. пл. 159° ; $[\alpha]_D^{20} + 105^{\circ}$. Т. пл. озаона (см. стр. 50) *l*-арабинозы 157° .

Примечание. Вишневую, персиковую и другие камеди обычно называют растительным клеем и используют взамен гуммиарабика (камеди тропической акации).

***d*-Ксилоза из кукурузных кочерыжек**

$C_5H_{10}O_5$

Мол. в. 150, 14



Ксилоза, или древесный сахар, — наиболее распространенная пентоза. Она получается при гидролизе ксилана, содержащегося в больших количествах в древесине и в различных сельскохозяйственных отходах — подсолнечной лузге, соломе, хлопковой шелухе и т. п.

Дегидратацией ксилозы минеральными кислотами получают фурфурол, окислением — триоксиглутаровую кислоту, восстановлением — ксилит. Все эти продукты находят широкое применение.

Сырье и реактивы:

кукурузные кочерыжки	100 г
спирт	40 мл
карбонат бария	30 г
аммиак, серная кислота, активный уголь.	

Мелкоизмельченные кукурузные кочерыжки помещают в коническую колбу, заливают 400 мл 2-процентного раствора аммиака и оставляют на сутки стоять, периодически помешивая. Белковые и некоторые другие вещества переходят в раствор. Обработанную массу переносят на фарфоровую воронку, отжимают, хорошо промывают водой и, поместив в колбу, снова экстрагируют разбавленным аммиаком. После такой обработки кочерыжки заливают 500 мл 3-процентной серной кислоты и гидролизуют 3 часа кипячением в колбе, снабженной обратным холодильником. Получившийся целлюлозгидрат отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат вместе с промывными водами переносят в химический стакан и нейтрализуют карбонатом бария до исчезновения реакции на свободную кислоту (индикатор конго).

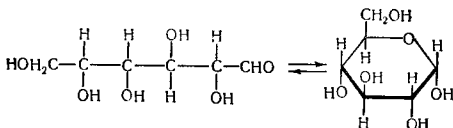
Осадок сульфата бария отделяют, а гидролизат упаривают в колбе Вюрца под вакуумом водоструйного насоса. К оставшемуся сиропу добавляют 20 мл спирта, смесь нагревают на водяной бане. После охлаждения раствор отфильтровывают от смолообразных примесей. Спиртовой раствор ксилозы с 1 г активного угля нагревают до кипения, фильтруют, упаривают до небольшого объема, сливают в стаканчик и ставят в холодильник на кристаллизацию. Для ее ускорения в охлажденный раствор вносят кристаллик чистой ксилозы.

После повторной кристаллизации из 90-процентного спирта получают чистую ксилозу. Выход — около 5 г т. пл. 146—148°; $[\alpha]_D^{20} + 92^\circ$. Для идентификации получают озазон; т. пл. 160°.

***d*-Глюкоза из целлюлозы**



Мол. в. 180, 16



Глюкоза играет исключительно важную роль в обмене веществ. Это — наиболее распространенный в природе сахар. Глюкозу можно получить также гидролизом крахмала, целлюлозы, гликогена и ряда олигосахаридов. Она входит в состав многих природных глюкозидов.

Сырье и реактивы:

гигроскопическая вата	10 г
спирт	30 мл
соляная кислота, серная кислота, поваренная соль.	

В толстостенную бутылку, помещенную в охлаждающую смесь из льда и соли, наливают 100 мл концентрированной соляной кислоты и пропускают через нее газообразный хлористый водород до полного насыщения (см. примечание 1). Затем в бутылку проталкивают небольшими порциями вату. После того, как вата полностью смочится, бутылку плотно закрывают резиновой пробкой (привязывают пробку шнуром или проволокой) и оставляют стоять при комнатной температуре до полного растворения. На это требуется около суток. Из предосторожности открывать пробку следует лишь после охлаждения бутылки льдом. Содержимое разбавляют трехкратным количеством воды, переносят в колбу Вюрца и упа-

ривают на водяной бане под вакуумом водоструйного насоса (см. примечание 2). Для равномерного кипения в жидкость подают воздух через стеклянную трубочку, оттянутую в капилляр.

Остаток после отгонки разбавляют небольшим количеством воды и снова упаривают. Повторив этот прием еще 1—2 раза, достигают полной отгонки соляной кислоты.

Полученный сироп растворяют в минимальном количестве спирта. Раствор переносят в коническую колбочку и ставят в холодильник; выпавшие кристаллы глюкозы отфильтровывают. Выход 4—5 г. Глюкозу кристаллизуют повторно из спирта; т. пл. 146°.

Рекомендуется пронаблюдать за мутаротацией. Для этого свеженприготовленный раствор глюкозы быстро помещают в кювету поляриметра и периодически делают отсчеты угла вращения до постоянного значения. Затем вычисляют удельное вращение. Для *d*-глюкозы $[\alpha]_D^{20} + 52,3^\circ$.

Примечания. 1. Хлористый водород получают в колбе Вюрца емкостью 500 мл. Заполняют ее на одну четверть тонким порошком поваренной соли, которую увлажняют концентрированной соляной кислотой. Добавляя к соли из капельной воронки по капле концентрированную серную кислоту, получают хлористый водород. Для высушивания его пропускают через промывную склянку с серной кислотой.

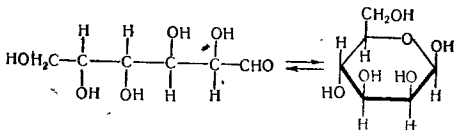
Более удобно получать хлористый водород из соляной кислоты. Колбу Вюрца снабжают капельной воронкой с удлиненным капиллярным концом, доходящим почти до дна колбы. В воронку наливают концентрированную серную кислоту. Колбу наполовину заполняют концентрированной соляной кислотой. Осторожно открывая край, обеспечивают равномерное поступление серной кислоты и постоянный ток хлористого водорода.

2. Водоструйный насос соединяют с прибором через колонку с натронной известью, поглощающей хлористый водород.

***d*-Маниоза из бобов рожкового дерева**

$C_6H_{12}O_6$

Мол. в. 180, 16



В свободном состоянии *d*-манноза, по-видимому, в природе не встречается. Обычно ее получают гидролитическим расщеплением маннанов, накапливающихся в каменных орехах, финиковых зёрнах, семенах рожкового дерева и других растительных продуктах. Манноза — структурная частица некоторых полисахаридов бактерий и антибиотика — майнозидострептомицина (стрептомицина В). Более доступный материал для получения маннозы — бобы рожкового дерева (*Ceratonia siliqua*).

Сырье и реактивы:

бобы рожкового дерева	50 г
метиловый спирт	125 мл
0,5 н. и 1 н. растворы серной кислоты, концентрированная соляная кислота, ледяная уксусная кислота, эфир, мел, солянокислый фенилгидразин.	

Размолотые бобы помещают в колбу, снабженную обратным холодильником, приливают туда 250 мл 0,5 н. серной кислоты и нагревают 9 часов на кипящей водяной бане. После охлаждения гидролизат освобождают центрифугированием от хлопьевидного осадка. Раствор нейтрализуют едким барием (индикатор — лакмус), добавляют 1—2 г активного угля, кипятят несколько минут и в горячем виде фильтруют, отсасывая через воронку Бюхнера. Фильтрат выпаривают под вакуумом водоструйного насоса до получения сухого стекловидного остатка.

Из этого остатка выделить майнозу сразу в чистом виде не удастся, поэтому сначала получают α -метилмайнозид. К остатку приливают 125 мл 3-процентного метанольного раствора хлористого водорода (см. примечание 1) и кипятят 6 часов в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции раствор концентрируют под вакуумом водоструйного насоса до половины объема и охлаждают на льду. Выпадают

кристаллы α -метилманнозида. Их отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного метилового спирта и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Выход — около 20 г (см. примечание 2). Т. пл. перекристаллизованного из воды α -метилманнозида — около 180° ; $[\alpha]_D^{20} + 78,6^\circ$ (см. примечание 3).

Гидролиз α -метилманнозида

α -Метилманнозид гидролизуют 2 часа на кипящей водяной бане в 100 мл 1 н. раствора серной кислоты. Еще горячий гидролизат нейтрализуют порошком мела и отфильтровывают. Гипс на фильтре промывают горячей водой; раствор концентрируют выпариванием под вакуумом водоструйного насоса на водяной бане до одной трети объема. К полученному и охлажденному до 0° сиропу добавляют равный объем ледяной уксусной кислоты и ставят на кристаллизацию в холодильник (см. примечание 4). Кристаллы маннозы отфильтровывают, промывают очень небольшим количеством метилового спирта и эфиром. Выход — до 80%.

Для окончательной очистки маннозу перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты. Т. пл. $127-128^\circ$; $[\alpha]_D^{20} + 14,5^\circ$ (в воде). Манноза представляет собой ромбические иглы. Вкус сладкий.

Фенилгидразон d -маннозы. Это производное легко образуется при комнатной температуре в течение нескольких минут после смешения раствора маннозы с уксуснокислым фенилгидразином; т. пл. его $199-200^\circ$.

Примечания. 1. Абсолютный метиловый спирт насыщают сухим хлористым водородом до прибавки в весе около 3,5 г.

2. Из маточника можно выделить дополнительно около 2 г метилманнозида.

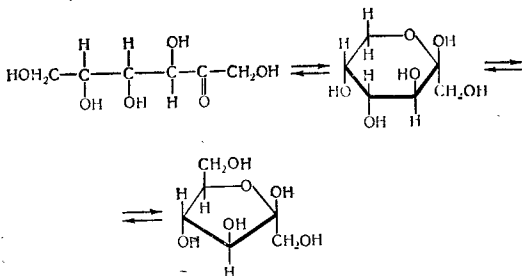
3. Получаемый метилманнозид без дополнительной очистки пригоден для следующей стадии работы. При желании получить более чистый продукт метилманнозид перекристаллизовывают из четырех частей 80-процентного этилового спирта. Т. пл. $188-189^\circ$; $[\alpha]_D^{20} + 80,8^\circ$.

4. Кристаллизация обычно длится несколько дней. Начало ее удается вызвать трением стеклянной палочки о стенки сосуда.

d-Фруктоза из клубней георгина

$C_6H_{12}O_6$

Мол. в. 180,16.



d-Фруктоза (левулоза) часто встречается в растениях как в свободном, так и в связанном состоянии. Она придает особенно сладкий вкус многим фруктам и меду. Фруктоза — составная часть молекул сахарозы и инулина. В виде порошка или 80-процентного сиропа фруктоза используется как лечебное питательное средство.

Сырье и реактивы:

клубни георгина	500 г
серная кислота (0,2-процентный раствор)	40 мл
карбонат бария	1 г
абсолютный спирт	60 мл

Получение инулина

Клубни георгина (см. примечание) измельчают на терке, загружают в коническую колбу, заливают 400 мл кипящей воды и, перемешивая, нагревают 10 минут. Содержимое колбы быстро отфильтровывают через складчатый фильтр, осадок промывают небольшой порцией горячей воды. При охлаждении из фильтрата выпадает инулин в виде порошка. Его отсасывают, промывают холодной водой, подсушивают на фильтре и взвешивают. Выход — 20—30 г.

Гидролиз инулина

10 г инулина смешивают с 40 мл 0,2-процентной серной кислоты и нагревают 1 час на кипящей водяной бане, периодически помешивая. К гидролизату порциями добавляют 1 г карбоната бария. Получившийся осадок отфильтровывают. Раствор сгущают до сиропа в выпарительной чашке на водяной бане. Остаток воды удаляют высушиванием в вакуум-эксикаторе в течение суток. К сиропу добавляют в 3 приема по 20 мл подогретого абсолютного спирта, размешивают, каждый раз быстро сливая спиртовой раствор в коническую колбочку. Из этого раствора отгоняют спирт до половины объема. Концентрированный раствор ставят на кристаллизацию в холодильник. Для затравки добавляют несколько кристалликов фруктозы. Выход фруктозы — 2—3 г; т. пл. после повторной кристаллизации из абсолютного спирта 100°.

Озозон фруктозы. К 5 мл 10-процентного раствора фруктозы прибавляют раствор 1 г фенилгидразина в 6 мл разбавленной уксусной кислоты (1:5). Смесь нагревают полчаса на водяной бане. При охлаждении выпадает озозон; т. пл. 208°.

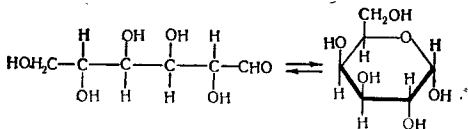
Озозон фруктозы и озозон глюкозы идентичны.

Примечание. Инулин и фруктозу можно получить и из клубней топинамбура.

d-Галактоза из лактозы



Мол. в. 180,16



d-Галактозу получают гидролитическим расщеплением молочного сахара. Галактоза как структурная часть входит также в состав трисахарида рафинозы, выделяемой из свекловичной патошки и из таких сложных продуктов, как пектин, слизи, камеди, галактаны и

некоторые сапонины. Галактоза, восстанавливаясь амальгамой натрия, образует спирт дульцит, а окисляясь, дает одноосновную галактоновую кислоту и затем двухосновную — слизевую.

Сырье и реактивы:

лактоза	20 г
едкий барий	3 г
ледяная уксусная кислота	21 мл
метиловый спирт, активный уголь, кислоты: азотная, серная и соляная, 10-процентный раствор едкого натра, флороглюцин.	

Лактозу (см. стр. 52) растворяют в 50 мл воды, приливают 1 мл концентрированной серной кислоты и кипятят 2 часа в круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником. К горячему (но не кипящему) раствору осторожно добавляют около 1 г активного угля, перемешивают и нейтрализуют горячим насыщенным раствором едкого бария. Нейтрализацию контролируют бумажкой конго.

Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют около 1 мл ледяной уксусной кислоты и упаривают под вакуумом на водяной бане при температуре не выше 45°. К теплomu сиропу приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты, раствор охлаждают льдом и вносят в него в качестве затравки кристаллик галактозы. Вместо затравки кристаллизацию можно вызвать трением стеклянной палочки о стенки сосуда. Через сутки выделившиеся кристаллы галактозы отфильтровывают, промывают несколькими миллилитрами холодного метилового спирта и потом небольшим количеством эфира.

Выход около 4—5 г; т. пл. безводной галактозы 164—166°, моногидрата 112—118°; степень чистоты d-галактозы определяют по ее удельному вращению; $[\alpha]_D^{20} + 81,7^\circ$. Т. пл. феилозазона 196°.

Качественные реакция

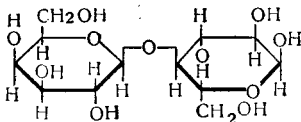
1. С 1-процентным раствором флороглюцина в соляной кислоте галактоза дает красное окрашивание.
2. Азотная кислота окисляет галактозу, превращая ее в нерастворимую в воде слизеную кислоту.

2 г галактозы смешивают в фарфоровой чашечке с 8—10 мл азотной кислоты (уд. н. 1,15) и выпаривают на водяной бане до сиропа. Нагревают до полного удаления окислов азота. Затем добавляют 5—10 мл воды и оставляют стоять. Осадок отделяют, промывают теплой водой, растворяют в 10-процентном растворе едкого натра, фильтруют и осаждают слизевую кислоту небольшим избытком разбавленной соляной кислоты. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Т. пл. 213—214°.

d-Лактоза из молока



Мол. в. 360,32



Лактоза, или молочный сахар [4'- β -*d*-галактозидо)- β -*d*-глюкоза], содержится в молоке (4—5%). Она относится к дисахаридам, восстанавливающим фелингову жидкость. Гидролизуетс я лактоза на глюкозу и галактозу. Уступает по сладости сахарозе. Получают ее из молочной сыворотки. Применяется в фармацевтической и пищевой промышленности. Много лактозы расходуется в производстве антибиотиков; там из нее готовят питательные среды для выращивания микроорганизмов.

Сырье и реактивы:

молочная сыворотка	3 л
метиловый спирт	100 мл
хлористоводородный	фенилгидразин, ацетат
натрия.	

Сыворотку, оставшуюся после удаления казеина (см. стр. 131), сильно упаривают кипячением в фарфоровой чашке. Растворенный в сыворотке альбумин коагулирует. Его отфильтровывают через полотно. Раствор снова выпаривают до тех пор, пока из него

не начнет выделяться лактоза. Выпавший после охлаждения сырой кристаллический продукт отсасывают на бюхнеровской воронке и сушат. Упаривая дальше маточный раствор на водяной бане, получают вторую порцию лактозы.

Выход сырого продукта 20—23 г.

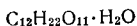
Чтобы получить чистую лактозу, растворяют сырой продукт в возможно малом количестве горячей воды (8—10 мл) и приливают 100 мл метилового спирта до появления мути. Через несколько часов начинают выпадать кристаллы. Как и в других случаях, кристаллизацию можно ускорить трением стеклянной палочки о стенки стакана. Выпавший в течение ночи продукт отсасывают и промывают спиртом.

Выход чистой лактозы 17—19 г; т. пл. моногидрата $201,6^{\circ}$; т. пл. безводной 223° ; $[\alpha]_D^{20} + 55^{\circ}$ (для равновесной смеси α - и β форм).

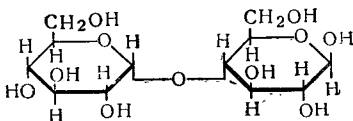
Лактозозон. Раствор 0,5 г кристаллического ацетата натрия в 2—3 мл воды приливают к 0,5 г хлористоводородного фенилгидразида. Смесь нагревают до полного растворения веществ, охлаждают и фильтруют. Фильтрат смешивают с раствором 0,2 г лактозы в 1 мл воды. После 30-минутного нагревания на водяной бане и охлаждения лактозозон (плотные пучки из тонких желтых игл) отфильтровывают на «гвоздик», промывают холодной водой и перекристаллизуют из воды или спирта.

Т. пл. лактозозона 200° .

Мальтоза из крахмала



Мол. в. 360,32



Дисахарид мальтоза, или солодовый сахар [4-(α -D-глюкозидо)- α -D-глюкоза], получается в промышленности ферментативным расщеплением крахмала с помощью диастаза ростков ячменя. Это пищевой, хорошо усвояе-

мый сахар. Мальтазой дрожжей или кислотами мальтоза гидролизуеться до глюкозы.

Сырье и реактивы:

картофель	500 г
солод	10 г
спирт, активный уголь, раствор йода.	

Выделение крахмала

Картофель очищают от кожуры и измельчают на овощной терке. Мезгу заворачивают в кусок марли, сложенной вдвое, опускают в большой стакан или чашку с водопроводной водой, интенсивно прополаскивают, отжимают и снова размачивают. В результате крахмал собирается на дне стакана, а клеточные стенки остаются в марле. Для более полной очистки крахмал промывают несколькими порциями холодной воды, сливая ее из стакана декантацией. Крахмал переносят на фильтр и высушивают на воздухе. Выход около 10%.

Гидролиз крахмала

Суспензию 50 г крахмала в 50 мл холодной воды вливают тонкой струей (перемешивая) в литровую колбу с 350 мл кипящей воды. Колбу ставят на горячую водяную баню и нагревают 1 час, чтобы получить хорошо проваренный крахмальный клейстер. Его охлаждают до 50°, прибавляют к нему водную вытяжку из солода и перемешивают (см. примечание).

Осахаривание клейстера продолжается 3—4 часа на водяной бане при 50—60°. Конец реакции обнаруживают пробой с йодом (окраски не будет). Раствор фильтруют и упаривают на водяной бане до объема 75 мл. К остатку приливают 125 мл 95-процентного спирта, хорошо взбалтывают и оставляют на ночь в делительной воронке, на дне которой отделяются декстрины в виде вязкой жидкости. Жидкость сливают, спиртовой раствор упаривают в вакууме до сиропа. Сироп вновь кипятят в 100 мл спирта. Спиртовой раствор выливают в делительную воронку, отделяют нерастворившийся слой, сливая жидкость через кран, и оставляют на ночь. Раствор декантируют от дополнительно

выделившегося осадка, кипятят с активным углем, фильтруют, уголь промывают небольшим количеством спирта. Осветленный раствор оставляют на кристаллизацию, добавив несколько кристалликов мальтозы в качестве затравки.

Выпавшие кристаллы мальтозы очищают повторной перекристаллизацией из 85-процентного спирта. Таким образом, получают чистую мальтозу в виде порошка или бесцветных кристалликов, собранных в бородавчатые друзы.

Выход 12—15 г; т. пл. моногидрата 206° , безводной мальтозы $102,5^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} + 138,3^{\circ}$.

Мальтоза восстанавливает раствор Фелинга, показывает явление мутаротации.

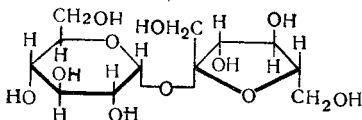
Фенилмальтозозон. В сухую пробирку помещают 0,1 г мальтозы, 0,2 г хлористоводородного фенилгидразина, 0,3 г кристаллического ацетата натрия и 2 мл воды. Смесь нагревают 10 минут на кипящей водяной бане. По охлаждении выделяется желтый кристаллический осадок. Его отсасывают, промывают водой, перекристаллизовывают из воды с некоторым количеством спирта. Фенилмальтозозон — длинные пластинки или листочки лимонно-желтого цвета, образующие звездчатые скопления. Т. пл. 206° .

Примечание. Солод готовят проращиванием ячменя. Для этого 50 г ячменя слегка смачивают водой и раскладывают на чашке Петри, время от времени увлажняя. Образовавшиеся через 3—4 дня ростки отделяют вручную от семян, овешивают 10 г, растирают и добавляют 50 мл воды. После настаивания в течение часа при $30-40^{\circ}$ полученную вытяжку фильтруют и используют для осахаривания крахмала.

Сахароза из сахарной свеклы



Мол. в. 342,31



Сахароза, или α -*d*-глюкопиранозидо- β -*d*-фруктофуранозид, — важнейший пищевой и промышленный продукт. Сырьевые источники — сахарная свекла и сахарный тростник.

Сырье и реактивы:

сахарная свекла 400 г
окись кальция, активный уголь.

Вымытую свеклу измельчают на терке в стружку и растирают ее в фарфоровой ступке пестиком в пасту. В литровую колбу вливают 500 мл немученого известкового молока, полученного из 15 г негашеной извести, вносят туда шпателем пасту и ополаскивают ступку небольшим количеством воды (см. примечание 1). Закрыв колбу пробкой, оставляют ее на 2—3 часа, время от времени встряхивая. Затем содержимое колбы переносят в тканевый мешочек (из муслина или из 2—3-слойной марли), дают стечь жидкости в стакан и наконец, сильно отжимают остаток. Выжимки из мешочка переносят в ту же колбу, добавляют 300 мл холодной воды и через некоторое время, после энергичного встряхивания, вновь отжимают. Таким же образом делают третью обработку 200 мл холодной воды (см. примечание 2).

Через объединенные порции раствора пропускают 30 минут углекислый газ. Выпавший карбонат кальция отсасывают на воронке Бюхнера. Сатурацию с последующим фильтрованием повторяют 2—3 раза. Прозрачный, но чуть желтоватый раствор обесцвечивают фильтрованием через слой активного угля на маленькой воронке Бюхнера. Осветленный раствор сахарозы упаривают в выпарительной чашке (диаметр — 10—12 см) и охлаждают. Начало кристаллизации ускоряют, прибавляя к сиропу несколько крупинок сахарного песка. При медленном охлаждении выпадают крупные таблечки моноклинных кристаллов сахарозы. Маточник осторожно сливают, кристаллы просушивают между листами фильтровальной бумаги. Для полноты очистки сахарозу перекристаллизуют из небольшого объема воды, при необходимости упаривая раствор.

Выход около 30 г (см. примечание 3); т. пл. 186° (с разложением); $[\alpha]_D^{20} + 66,5^{\circ}$.

Проводят следующий опыт, доказывающий наличие глюкозидной связи в молекуле сахарозы. В две пробирки наливают 10-процентный раствор сахарозы, причем в одну из них добавляют несколько капель разбавленной серной кислоты. Обе пробирки нагревают до кипения. Затем в каждую из них доливают равный объем фелинговой жидкости (см. стр. 178) и снова нагревают до кипения. В одной пробирке раствор остается неизмененным, в другой, где прошла инверсия, выпадает красный осадок закиси меди.

Примечания. 1. На этой стадии извлекается сахароза и идет дефекация сахарного раствора.

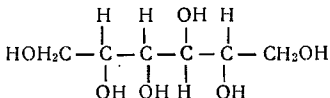
2. Содержание сахарозы в свекле — 15—20%, После третьей обработки водой в выжимках остается ее не более 0,5%.

3. Полного выделения кристаллической сахарозы не достигают, значительная ее часть остается в маточнике.

d-Сорбит из ягод рябины

$C_6H_{14}O_6$

Мол. в. 182,18



Сорбит — шестиатомный спирт; встречается во многих плодах и ягодах, больше всего в рябиновых (Sorbus). Он хорошо удерживает влагу; благодаря этому нашел применение в пищевой, табачной и полиграфической промышленности для предохранения продукции от высыхания.

Сорбит приятен на вкус; ценен в питании диабетиков. Получают его каталитическим гидрированием глюкозы; он является полупродуктом в синтезе аскорбиновой кислоты (витамин С).

Сырье и реактивы:

свежие ягоды рябины	0,5 кг
пекарские дрожжи	3 г
пиридин	250 мл
активный уголь.	

Свежие ягоды рябины перетирают в ступке; полученную массу тщательно отжимают на воронке Бюхнера. Выход сока 230—250 мл. Мезгу переносят в стакан, добавляют 200 мл воды и перемешивают. Через сутки смесь снова отжимают. Собранный сок заправляют 3 г пекарских дрожжей и оставляют в теплом месте до тех пор, пока не закончится сбраживание сахаров. Чтобы облегчить наблюдение за брожением, в колбу через пробку вставляют небольшую U-образную трубочку (гусек), которая выполняет роль гидравлического затвора (рис. 27). Прекращение выделения газа свидетельствует о конце реакции.

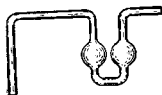


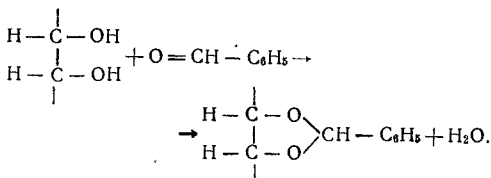
Рис. 27. «Гусек»

Перебродившую жидкость отфильтровывают через слой активного угля и кизельгура и упаривают под вакуумом досуха. Остаток экстрагируют 200 мл пиридина при 100° в колбе, снабженной обратным холодильником. Время экстрагирования — 1 час. Пиридиновый экстракт декантируют и охлаждают в течение суток. Выпавшие кристаллы пиридин-сорбита отфильтровывают. Маточник используют для повторной экстракции остатка. При охлаждении в холодильнике пиридинового экстракта получают вторую порцию кристаллов пиридин-сорбита.

Обе полученные порции соединяют вместе, промывают на фильтре охлажденным пиридином и высушивают кристаллы в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Выход пиридин-сорбита — 30—35 г. Его насыпают тонким слоем на фильтровальной бумаге и оставляют на несколько дней на воздухе для «выветривания» пиридина. Продукт теряет в весе 8—9 г; остается чистый сорбит без обнаруживаемого анализа пиридина. Выход чистого сорбита 22—25 г (см. примечание 1). Сорбит выкристаллизовывается из воды в виде бесцветных игл; т. пл. 75° (гидрат); т. пл. безводного сорбита 90°; $[\alpha]_D^{20} - 2,01^\circ$ (в воде). Трудно растворим в холодном спирте. Т. пл. дибензилиденового производного сорбита 63° (см. примечание 2).

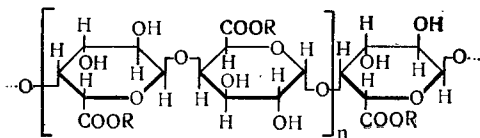
Примечания. 1. Выход сорбита колеблется в зависимости от времени сбора ягод. Наиболее богата им рябина, собранная в октябре.

2. Бензальдегид реагирует с близлежащими гидроксильными группами сорбита, образуя циклическое бензилиденное производное:



При гидролизе вновь выделяется сорбит.

Пектин из плодов цитрусовых



Пектин содержится во всех растениях — входит в состав клеточных стенок. Особенно богаты им фрукты и ягоды. При нагревании с кислотой и сахаром образует студнеобразную массу. Из-за желирующей способности пектин используется в пищевой промышленности для изготовления мармелада, джемов и других продуктов. Сырьем для получения пектина служат яблоки, корочки цитрусовых плодов, шляпки подсолнечника, свекловичный жом и др.

Пектин — высокомолекулярное вещество (мол. в. до 200 000). Его структурная основа — частично этерифицированная метиловым спиртом полигалактуроновая кислота.

Обычно пектин находится в растениях вместе с полисахаридами — арабаном и галактаном — и частично связан с фосфорной кислотой. Многократным переосаждением сырого пектина спиртом можно удалить из него почти все примеси. Очищенный пектин имеет вид...

Сырье и реактивы:

корочки плодов citrusовых	50 г
соляная кислота (0,03 н.)	200 мл
спирт	около 500 мл
основной ацетат свинца, аммиак, сахар, лимон- ная кислота	

Корочки апельсина, лимона или мандарина (см. примечание 1) измельчают в мясорубке, помещают в мешочек из ткани и заливают в стакане спиртом для удаления эфирного масла, пигментов и других примесей. Стакан накрывают часовым стеклом и ставят не менее чем на 1 час в водяную баню, нагретую до 60—70°. После этого материал отжимают на воронке Бюхнера и опять заливают спиртом (см. примечание 2). Операцию повторяют до тех пор, пока спиртовой экстракт будет лишь слабо окрашен в желтый цвет.

Отмытую массу помещают в колбу на 500 мл, заливают 200 мл 0,03 н. соляной кислоты и нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Горячую вытяжку фильтруют через вату, остаток дважды промывают на фильтре небольшими порциями горячей воды. По охлаждении фильтрат частично нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции (индикатор — лакмус) и упаривают на водяной бане (желательно, в вакууме) до объема 60—80 мл. К оставшемуся сиропу добавляют два объема спирта. Выпавший сырой пектин отделяют центрифугированием.

Когда нужен более чистый препарат, пектин растворяют в небольшом количестве воды при нагревании и повторно осаждают спиртом. Рыхлый осадок переносят на часовое стекло и подсушивают на воздухе, либо в термостате (но не выше 45°). Остаток после удаления спирта взвешивают и определяют выход, который меняется в зависимости от сорта и зрелости сырья.

Качественные реакции

Проба на галактуроновую кислоту (по Эрлиху). Немного пектина (на кончике шпателя) растворяют в 3—4 мл воды, добавляют несколько капель 10-процентного раствора основного ацетата свинца и нагревают на кипящей водяной бане. Если

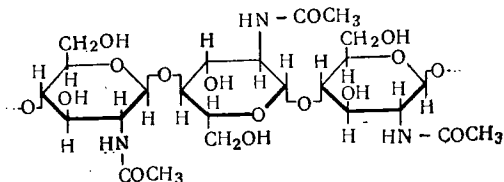
образовавшийся вначале белый осадок постепенно окрашивается в оранжевый цвет с красноватым оттенком, то кислота есть.

Испытание желирующей способности пектина. Полученный пектин заливают 50 мл воды в фарфоровой чашке, дают постоять некоторое время для набухания, затем добавляют 25 г сахарного песка и энергично кипятят на песчаной бане 10—15 минут. В уваренную смесь приливают 1 мл 40-процентного раствора лимонной кислоты, хорошо перемешивают и разливают в плоские пластмассовые или фарфоровые формочки. Через 2—3 часа желе застывает и может быть предложено для дегустации.

Примечания. 1. Вместо корочек цитрусовых можно взять удвоенную навеску яблок (преимущественно сердцевину) и в 1,5 раза больше разбавленной соляной кислоты.

2. Спирт отгоняют из раствора на водяной бане, высушивают прокаленным сульфатом меди и используют в дальнейшей работе.

Хитин и *d*-глюкозамин из панцирей раков



Хитин — азотсодержащий полисахарид, из которого построены твердые оболочки ракообразных и насекомых, например крылья жуков. Кислотный гидролиз хитина приводит к образованию глюкозамина (2-аминопроизводное глюкозы), а при гидролизе под воздействием энзима, находящегося в кишечнике улиток, получается *N*-ацетилглюкозамин.

Сырье и реактивы:

панцири раков или крабов	250 г
концентрированная соляная кислота	50 мл
диэтиламин	6 г

абсолютный спирт 150 мл
соляная кислота (5-процентный раствор), едкий
натр (5-процентный раствор), хлороформ,
метилловый спирт.

Получение хитина

Размолотые сухие панцырные оболочки вареных раков или крабов, по возможности очищенные от остатков мяса, кипятят 2 часа в колбе с водой; водный раствор слияют, а остаток обрабатывают при комнатной температуре 5-процентной соляной кислотой (см. примечание 1). Затем кислоту отсасывают, панцыри промывают несколько раз водой, возвращают в колбу, прибавляют туда 5-процентный раствор едкого натра и снова кипятят 2 часа.

Окрашенный в темный цвет щелочной раствор, в который переходят белковые вещества панцырей, фильтруют или, лучше, центрифугируют, остаток промывают водой и еще 2 раза попеременно обрабатывают кислотой и щелочью.

Полученный таким образом хитин представляет собой легкую массу, слабо окрашенную в розоватый цвет красящими веществами панцырных оболочек; содержание золы в хитине — менее 1%. Для удаления красящих веществ хитин экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета или отбеливают разбавленным раствором марганцовокислого калия, а потом промывают раствором бисульфита натрия.

Выход 50—60 г.

Очищенный препарат — совершенно белая масса, нерастворимая в органических растворителях, воде и щелочах. Хитин растворяется в концентрированных минеральных кислотах, образуя вязкий прозрачный сироп (см. примечание 2).

d-Солянокислый глюкозамин (см. примечание 3)

25 г хитина с избытком дымящей соляной кислоты нагревают до умеренного кипения под тягой в фарфоровой чашке на песочной бане. Хитин быстро растворяется; раствор окрашивается в желтый цвет.

Его выпаривают до тех пор, пока не начнется обильная кристаллизация солянокислой соли глюкозамина.

После охлаждения кристаллическую массу отсасывают на стеклянном фильтре или на воронке Бюхиера через ткань и промывают небольшим количеством холодной соляной кислоты. Полученные кристаллы слегка окрашены в темноватый цвет.

Выход около 12 г (см. примечание 4).

Чтобы очистить продукт, его растворяют в теплой воде и раствор выпаривают. Выпаривание прекращают, как только начнется кристаллизация. По охлаждении кристаллы отсасывают. Перекристаллизацией из горячего 80-процентного спирта получают белоснежные кристаллы, представляющие собой смесь α - и β -форм солянокислого глюкозамина; $[\alpha]_D^{20} + 72,5^\circ$.

***d*-Глюкозамин (основание)**

Разлагая диэтиламиноом тонко измельченную солянокислую соль глюкозамина, выделяют основание. 5 г соли обливают 60 мл абсолютного спирта, добавляют 4 г диэтиламина и оставляют на 24 часа в закрытой склянке, взбалтывая смесь на качалке. После этого осадок отсасывают, прибавляют еще 30 мл спирта, 2 мл диэтиламина и 5 мл хлороформа, снова несколько часов взбалтывают и полученный глюкозамин отсасывают. Осадок промывают спиртом, хлороформом и смесью спирта и эфира.

Выход около 90% от теоретического.

Дальнейшую очистку препарата можно обеспечить перекристаллизацией из метилового спирта, из которого он выпадает в виде длинных игл.

Т. пл. 110° (с разложением); $[\alpha]_D^{20} + 44^\circ$ (в воде).

d-Глюкозамин хорошо растворим в воде, трудно — в холодном спирте и нерастворим в эфире. Стоек только хорошо высушенный препарат, хранящийся в эксикаторе над серной кислотой; иначе даже в закрытом сосуде он быстро темнеет и превращается в темно-коричневую массу.

d-Глюкозамин — сильное основание, восстанавливает фелингову жидкость.

Примечания. 1. Кислоту следует прибавлять осторожно, чтобы избежать сильного вспучивания массы от выделяющегося углекислого газа.

2. Вязкость раствора постепенно падает из-за гидролиза хитина.

3. Солянокислый глюкозамин можно получить и непосредственно кипячением измельченных панцирных оболочек крабов или раков с концентрированной соляной кислотой. Однако продукт получается сильно загрязненным и в значительно меньшем количестве.

4. Из маточника после упаривания раствора выпадает еще 2—3 г более загрязненного продукта.

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Муравьиная и уксусная кислоты из солода *

Летучие кислоты — составная часть комплексов веществ, придающих вкус и аромат многим пищевым продуктам (хлеб, солод, сыр, плоды, вина и др.).

Из-за малого содержания обнаружить летучие кислоты часто бывает очень трудно. Приходится прибегать к высокочувствительным методам. К таким методам относятся различные варианты распределительной хроматографии на силикагеле.

Сырье и реактивы:

ржаной солод	50 г
или ржаной хлеб	100 г
н-бутиловый спирт	30 мл
хлороформ	250 мл
силикагель	2 г
0,1 н. и 0,05 н. растворы едкого натря, серная кислота, прокаленный сульфат натрия, бромкрезоловый зеленый.	

Выделение летучих кислот

Красный ржаной солод (или кислый ржаной хлеб) измельчают, замачивают шестикратным количеством воды в конической колбе и оставляют на ночь в холодильнике при температуре $+2^{\circ}$. После этого взвесь подкисляют серной кислотой до кислой реакции на конго. Подкисленную массу переносят в колбу

* Кретович В. Л., Дроздова Т. В., Петрова И. С. ДАН СССР, 80, 409 (1951).

для перегонки с водяным паром и отгоняют 200 мл дистиллята. Отгон, содержащий кислоты, нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи (индикатор — фенолфталеиновая бумажка) и упаривают в выпарительной чашке на водяной бане примерно до 5 мл. Остаток подкисляют каплями разбавленной серной кислоты (1:1). После того, как соли летучих кислот растворятся, добавляют 0,1 г безводного сульфата натрия. Смесь извлекают из одной и той же пробирки 5 раз 1-процентным раствором бутилового спирта в хлороформе, декантируя раствор в маленькую колбу. Общий объем растворителя должен составить приблизительно 6 мл.

Разделение кислот методом распределительной хроматографии

Силикагель растирают в ступке с 0,5 мл водного раствора бромкрезолового зеленого (0,25 г индикатора в 100 мл воды) и добавляют 1,5 мл 0,1 н. раствора едкого натра. Если масса окрасится в желтый цвет, вводят одну каплю 20-процентного раствора аммиака и вновь растирают; при этом окраска силикагеля изменяется на темно-голубую.

К полученной однородной массе приливают 10—15 мл 1-процентного раствора бутилового спирта в хлороформе, приготовленного из свежеперегнанных реактивов. Через маленькую воронку с коротко срезанным кончиком переносят силикагель в колонку (диаметр 0,8 см, высота 25 см), снабженную краном.

Остаток силикагеля смывают в колонку таким количеством раствора, чтобы общий объем его был равен 25 мл. Дают смеси стекать 20—30 минут, после чего кран закрывают. Для уплотнения силикагеля в колонке создают давление при помощи резиновой груши. Так как в слой силикагеля не должен попадать воздух, следят за тем, чтобы поверхность его постоянно была покрыта жидкостью.

Раствор кислот, полученных из солода, сливают по стенке колонки на силикагель и ополаскивают колбочку небольшим количеством этанольно-хлороформной смеси. Затем вновь создают небольшое давление, способствующее передвижению раствора по

колонке. При этом начинают разделяться кислоты, а отдельные зоны носителя окрашиваются в желтые цвета разных оттенков.

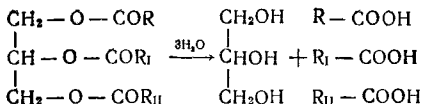
Элюирование начинают после того, как уровень раствора кислот над силикагелем будет 1—2 мм. В качестве растворителя применяют 5-процентный раствор бутилового спирта в хлороформе. Растворитель заливают до верха колонки и по мере вытекания его непрерывно добавляют из капельной воронки. Скорость истечения — одна капля в 2 секунды.

Первую фракцию собирают до тех пор, пока окрашенный слой не достигнет низа колонки. С этого момента отбирают вторую фракцию до полного вымывания окрашенной зоны, содержащей главную часть уксусной кислоты. Затем отбирают еще одну фракцию в 50 мл. Так как муравьиная кислота прочно удерживается (светло-желтое кольцо), то содержащий ее слой силикагеля механически отделяют и переносят в колбу с 30 мл воды. Смесь нейтрализуют по фенолфталеину 0,1 н. раствором едкого натра и фильтруют. Остаток промывают несколько раз водой; промывные воды сливают вместе с первым фильтратом и подкисляют каплей серной кислоты (1:1).

Свободную муравьиную кислоту отгоняют с паром, собирая приблизительно 50 мл дистиллята. Каждую фракцию и дистиллят, содержащий муравьиную кислоту, потенциметрически титруют 0,05 н. раствором едкого натра. По данным титрования рассчитывают содержание муравьиной и уксусной кислот в исходном сырье. Среднее содержание муравьиной кислоты и ржаном солоде — 0,10—0,15%, уксусной — 0,30—0,35%.

Масло из семян подсолнечника.

Жирные кислоты



R, R_I, R_{II} — радикалы пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и др. кислот.

Растительные масла — важнейшие пищевые продукты и, как показали недавние исследования, незаменимы в нормальном рационе питания. Огромно их значение как технического сырья для получения мыла и пленкообразующих материалов. При омылении масла образуется глицерин и смесь жирных кислот, очень трудно делимая на индивидуальные соединения обычными методами.

Сырье и реактивы:

обрушенные семена подсолнечника	100 г
диэтиловый эфир	300 мл
96-процентный спирт	300 мл
метиловый спирт	200 мл
мочевина	10 г
едкое кали	7 г
йод	5 г
парафин, бензол, чистые пальмитиновая, стеариновая, олеиновая кислоты (свидетели), хлорид кальция, сульфат натрия, 1-процентные растворы нитрата серебра и сульфида аммония, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия.	

Выделение масла

Обрушенные и измельченные семена подсолнечника помещают в бумажный патрон (см. примечание 1), покрывают тонким слоем ваты и вставляют в экстрактор аппарата Сокслета. В собранный аппарат через холодильник заливают эфир, включают воду и нагревающее устройство. Нагревать удобно электрической лампой, расположенной на таком расстоянии от нижней части колбы, чтобы эфир кипел равномерно. Для исчерпывающего извлечения масла достаточно 3 часов непрерывной работы аппарата.

Раствор масла высушивают прокаленным сульфатом натрия и фильтруют через складчатый фильтр во взвешенную колбу. Фильтр промывают эфиром. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлены две трубки. Через одну из них вводят сухой углекислый газ от аппарата Киппа или из газометра, другой трубкой соединяют колбу с длинным холодильником (рис. 28). Приемником эфира может служить колба Бунзена, снабженная шлангом для отвода паров растворителя.

Отрегулировав подачу углекислого газа, нагревают колбу на горячей бане и нацело отгоняют эфир. После отгонки эфира прибор охлаждают в токе углекислого газа. Колбу вновь взвешивают и определяют выход масла.

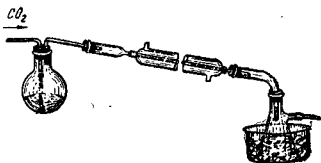


Рис. 28. Прибор для отгонки эфира

Масло фильтруют, отсасывая через маленький стеклянный фильтр, и сохраняют для дальнейшей работы. Для характеристики масла определяют его плотность, показатель преломления, число омыления, кислотное и йодное числа и сопоставляют полученные константы с литературными*.

Омыление

20 г масла нагревают 1 час со спиртовым раствором едкого кали (7 г в 100 мл) в колбе, снабженной обратным холодильником. Нагревают до тех пор, пока проба, взятая пипеткой, не растворится в воде. После этого отгоняют около 50 мл спирта. К остатку добавляют равный объем воды. Смесь подогревают в бане и переносят в делительную воронку. Колбу ополаскивают сначала водой, затем спиртом, все сливая в ту же воронку.

К смеси добавляют эфир, перемешивают и после отстаивания сливают нижний слой в колбу, в которой проводилось омыление. Эфир собирают отдельно. Извлечение неомыляемых веществ повторяют еще два раза (см. примечание 2). Водный раствор мыла под-

* Технический контроль и учет производства в маслодобывающей и жироперерабатывающей промышленности, т. 1. Пищепромиздат, М., 1958.

кисляют разбавленной серной кислотой; выделившиеся жирные кислоты переводят в эфир. Эфирный слой в делительной воронке несколько раз промывают водой, сливают в коническую колбочку и сушат прокаленным сульфатом натрия.

Затем раствор фильтруют во взвешенную колбочку, полностью отгоняют эфир и определяют выход жирных кислот.

Идентификация жирных кислот хроматографией на бумаге

Полосу хроматографической бумаги (35×10 см) пропитывают 10-процентным раствором парафина в бензоле и высушивают между листами фильтровальной бумаги в горизонтальном положении. Затем на расстоянии 3 см от узкого края бумаги наносят по капле 5-процентные эфирные растворы испытуемой смеси жирных кислот и имеющих образцов «свидетелей» (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и других кислот) (см. стр. 30). В качестве растворителя в сосуд для хроматографии заранее заливают 90-процентный метиловый спирт, насыщенный парафином. Подготовленную бумагу укрепляют в сосуде и хроматографируют по восходящему способу 16–20 часов.

После этого бумагу высушивают на воздухе, опрыскивают 1-процентным раствором нитрата серебра, тщательно отмывают в ванночке дистиллированной водой и обрабатывают раствором сульфида аммония. На полученной хроматограмме определяют значения R_f для каждого проявившегося пятна. В данных условиях коэффициент подвижности стеариновой кислоты приблизительно равен 0,90, пальмитиновой — 0,84, олеиновой — 0,80, линолевой — 0,75.

*Разделение жирных кислот мочевиным методом**

Работу начинают с определения йодного числа. Для этого навеску жирных кислот от 0,15 до 0,25 г, взятую на аналитических весах, помещают в склянку

* Кац Б. Д., Маркман А. Л. Труды Среднеазиатского политехнического института. Новая серия, выпуск 2, 1957.

с притертой пробкой и растворяют в 15 мл спирта при слабом нагревании на водяной бане. Прибавляют из пипетки 20 мл 0,2 н. спиртового раствора йода и 200 мл теплой воды. Скрынку закрывают пробкой и после энергичного встряхивания оставляют в покое на 3 минуты. Затем оттитровывают избыток йода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия с крахмалом (индикатор). Параллельно проводят контрольный опыт, т. е. титруют смесь тех же растворов, но без анализируемого вещества.

Йодное число вычисляют по формуле:

$$Й.ч = \frac{(a - b) \cdot 0,01269 \cdot 100}{навеска},$$

где:

a — количество мл 0,1 н. тиосульфата натрия, расходуемого на контрольный опыт;

b — то же, на опыт с веществом.

Далее проводят реакцию с мочевиной (см. стр. 39). 2 г смеси кислот и 10 г мочевины помещают в коническую колбочку и растворяют в таком количестве метилового спирта, чтобы получился раствор, насыщенный при 50°. На это требуется 20–25 мл спирта.

После интенсивного перемешивания раствор оставляют на кристаллизацию. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и промывают их небольшим количеством холодного метилового спирта. Спирт из фильтрата отгоняют и остаток добавляют 20 мл эфира. Все переносят в делительную воронку, промывают водой. Эфирный раствор отделяют и сушат безводным сульфатом натрия. Ненасыщенные кислоты, полученные после отгонки эфира, взвешивают и рассчитывают их содержание в масле. В отдельной навеске ненасыщенных кислот определяют йодное число по указанному выше способу.

Кристаллический осадок, оставшийся на фильтре (мочевинный комплекс), обрабатывают 100 мл горячей воды с тем, чтобы растворением мочевины разложить аддукт. Охлажденный раствор встряхивают с эфиром для извлечения насыщенных жирных кислот. Их выделяют из эфирного раствора так же, как ненасыщен-

ные кислоты. Затем рассчитывают их содержание в масле и определяют йодное число.

Сравнивая йодные числа, оценивают степень разделения жирных кислот на насыщенные и ненасыщенные (см. примечание 3).

Примечания. 1. Патрон делают из полосы фильтровальной бумаги, дважды обернув ее вокруг широкой пробирки. Нижний конец патрона скручивают и затягивают ниткой.

2. Эфир отгоняют и используют в дальнейшей работе. Неомыляемый остаток взвешивают и определяют выход.

3. Методика может быть использована для выделения и разделения жирных кислот из любого растительного масла.

Щавелевая кислота из древесины



Мол. в. 90,04 (безводная)



Щавелевая кислота и ее соли широко распространены в растениях. Кислота является также нормальным продуктом обмена веществ в организме животных.

Помимо синтетических методов получения щавелевой кислоты, иногда применяют старый, описываемый ниже, способ щелочной деструкции древесины.

Щавелевая кислота и ее производные широко применяются во многих отраслях народного хозяйства и в аналитической химии.

Сырье и реактивы:

древесные опилки	50 г
едкий натр	150 г
гашеная известь, серная кислота.	

Древесные опилки (см. примечание 1) помещают в стакан, замачивают раствором 150 г едкого натра в 300 мл воды и перемешивают фарфоровым шпателем. Смесь переносят на чугунную сковороду и сплавляют 3 часа на газовой горелке при 200—220°. Термометр заключают в металлическую гильзу, которую используют как мешалку. Полученный зеленоватый расплав охлаждают, переносят в стакан, выщелачивают водой и отфильтровывают от темно-бурого шлама. Раствор упаривают на водяной бане до крис-

таллизации щавелевокислого натрия. После охлаждения кристаллический оксалат отсасывают, растворяют в кипящей воде и обрабатывают 5-процентным известковым молоком. Полученный осадок оксалата кальция отфильтровывают, промывают на фильтре водой и разлагают в стакане 20-процентной серной кислотой. Водный раствор, содержащий щавелевую кислоту, отфильтровывают от гипса, упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и оставляют на холоду.

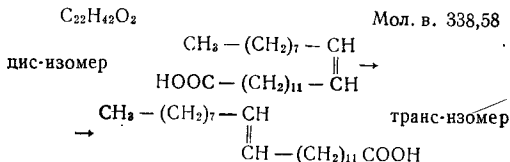
Щавелевая кислота кристаллизуется из воды в виде моноклинных призм, содержащих две молекулы кристаллизационной воды.

Выход, в зависимости от породы дерева, 28—40%; т. пл. 98°.

Чтобы получить безводную щавелевую кислоту, некоторую часть кристаллов возгоняют при 160—170° в вакууме. Т. пл. безводной щавелевой кислоты 189°.

Примечание. Лучше брать более богатые целлюлозой сосновые или еловые опилки.

Эруковая и брассидиновая кислоты из рапсового масла *



Эруковая кислота (цис-изомер) находится в виде глицерида в сурепином и горчичном масле, в масле желтофноли и настурции, в рыбьем жире. Выделение чистого препарата сопряжено с некоторыми труд-

* Плисов А. К., Булатова Н. В. ЖОХ, 28, 498—503 (1958).

ностями, особенно если кислота не преобладает в составе жира.

Брассидиновая кислота (транс-изомер) встречается в природе редко, однако легко может быть получена из эруковой.

При окислении обеих кислот образуются пеларгоновая $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ и брассиловая $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ кислоты.

Сырье и реактивы:

рапсовое масло	50 г
едкий натр (15-процентный раствор)	50 мл
ацетат свинца	20 г
спирт	150 мл
соляная кислота, азотная кислота, нитрит натрия.	

Получение эруковой кислоты

Рапсовое масло (см. примечание 1) помещают в жаростойкий стакан и омыляют 50 мл 15-процентного раствора едкого натра, слабо нагревая и постоянно помешивая. Щелочь прибавляют небольшими порциями через каждые 5—10 минут; по мере выкипания доливают воду. Охлажденное мыло промывают декантацией небольшим количеством холодной воды и разлагают разбавленной соляной кислотой (1:5), добавляя ее порциями до кислой реакции на конго и помешивая. Всплывшие жирные кислоты отмывают от минеральной кислоты теплой водой до нейтральной реакции.

Промывную жидкость сливают сифоном. После 12-часового отстоя тщательно сифонируют нижний слой, а кислоты осторожным нагреванием расплавляют и переливают в круглодонную колбу. Остатки смывают спиртом (50 мл). Колбу присоединяют к обратному холодильнику и нагревают смесь на водяной бане до растворения. Выключив источник нагревания, добавляют горячую суспензию, состоящую из 20 г ацетата свинца и 25 мл спирта. После непродолжительного кипячения раствор переносят в нагретую делительную воронку и через 1—1,5 минуты сливают нижний слой отделившихся свинцовых солей насыщенных кис-

лот. Верхний слой, содержащий свинцовые соли предельных кислот, переливают в коническую колбу. Для отделения соосажденного эруката свинца соли предельных кислот повторно обрабатывают 15 мл нагретого до кипения спирта.

Объединенные спиртовые растворы оставляют на 7—8 часов в холодильнике при $+2^{\circ}$. Прозрачный маточник осторожно декантируют (см. примечание 2), а суспензию эруката свинца переносят в охлажденные пробирки центрифуги и быстро центрифугируют. Затем раствор сливают, а осадок разлагают соляной кислотой (1:5) до кислой реакции на конго. Всплывшую при нагревании сырую эруковую кислоту промывают теплой водой, сифонируя промывные воды. Застывшую при охлаждении массу перекристаллизовывают из 4-кратного объема спирта.

Выход чистой эруковой кислоты — около 10 г: т. пл. 34° ; n_D^{55} 1,4473.

Получение brassидиновой кислоты

5 г эруковой кислоты и 125 мл 30-процентной азотной кислоты нагревают в стакане до 55° , поддерживая эту температуру во время всего опыта. В течение 10—15 минут при помешивании вносят порциями на кончике шпателя сухой нитрит натрия до тех пор, пока жирный слой не затвердеет. Нитрит натрия служит источником окислов азота, которые ускоряют изомеризацию. Нижний водный раствор сифонируют. Brassидиновую кислоту промывают горячей водой и перекристаллизовывают из 75 мл спирта. При охлаждении выпадают кристаллы brassидиновой кислоты в виде белых пластинок.

Выход 4 г; т. пл. 61° ; n_D^{58} 1,4460.

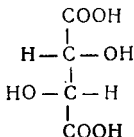
Примечания. 1. Рапсовое масло вырабатывают предприятия маслостроительной промышленности РСФСР и УССР. Среднее содержание жирных кислот в нем: эруковой — 49%, олеиновой — 32%, линолевой — 15%, линоленовой — 1%, насыщенных — 3%.

2. Спирт из маточников отгоняют и используют для перекристаллизации.

d-Винная кислота из винограда *



Мол. в. 150,05



d-Винная кислота часто встречается в растениях как в свободном состоянии, так и в виде солей, но только в ягодах винограда она накапливается в значительных количествах (до 1%). Вырабатывается эта кислота из отходов виноделия, используется в пищевой и химико-фармацевтической промышленности; сегнетова соль (виннокислый калий-натрий) применяется в производстве пьезоэлементов.

Сырье и реактивы:

виноград 1 кг
раствор соды и едкого натра, соляная кислота,
анионит АН-2Ф.

Ягоды винограда раздавливают в ступке, стараясь не дробить семян. Мезгу переносят в полотняный мешочек и отжимают сок. Выжимки помещают в химический стакан, заливают 300 мл воды, содержащей 1 г соды, и нагревают 10 минут на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании стеклянной палочкой (см. примечание 1). Теплый раствор фильтруют через полотняный фильтр на воронке Бюхнера или центрифугируют. Остаток еще раз обрабатывают содовым раствором той же концентрации. Вытяжки присоединяют к соку и проверяют pH среды. Для этого отливают в пробирку 1 мл жидкости и добавляют каплю 2-процентного раствора бромкрезолового синего или бромкрезолового зеленого. Переход желтой окраски индикатора в синюю (зеленую) указывает на полноту нейтрализации винной кислоты. Если этого

* Методика предложена В. В. Андреевым (Институт пищевой промышленности Молдавского совнархоза).

не произошло, ко всей массе жидкости добавляют, тщательно перемешивая, небольшими порциями 5-процентный раствор соды и снова проверяют реакцию среды. Нейтрализованный раствор охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через складчатый фильтр (или центрифугируют) и пропускают через подготовленную заранее ионообменную колонку (см. рис. 17, стр. 27). Диаметр колонки — 1,6 см, высота — 70 см. В слегка расширенную снизу часть колонки помещают тампончик стеклянной ваты.

На технических весах отвешивают 15—18 г анионита марки АН-2Ф, всыпают его в стакан с 50 мл дистиллированной воды и оставляют до следующего дня. Набухшую смолу переносят в колонку вместе с водой, остатки, приставшие к стенкам, смывают несколькими порциями воды из промывалки.

Напорный сосуд с дистиллированной водой присоединяют к нижнему концу колонки, снимают зажим с боковой отводной трубки и, осторожно приоткрывая зажим на нижнем шланге, пропускают воду для разрыхления анионита и для удаления мелких частиц и воздуха.

Во время работы ионообменного фильтра нельзя допускать, чтобы в него попадал воздух. Когда через боковую трубку будет вытекать прозрачная вода, нижний зажим закрывают, дают смоле равномерно осесть и отсоединяют напорный сосуд. Устанавливают уровень воды на 5 см выше слоя смолы, а избыток сливают. Этот уровень сохраняют постоянным. Далее присоединяют к верхней трубке шланг от напорного сосуда с раствором едкого натра (0,25 н.) и регулируют подачу щелочи так, чтобы она вытекала из колонки со скоростью 2 капли в секунду. Обработку анионита продолжают до отрицательной реакции на ион хлора в пробе фильтрата.

Щелочь удаляют, пропуская через колонку около 1 л дистиллированной воды сначала снизу (противотоком), затем сверху (прямотоком) до нейтральной реакции на фенолфталенин. Скорость подачи воды прямотоком — около 1 л в час (4 капли в секунду).

Отмытую смолу заряжают ионами хлора. Для этого через колонку сверху пропускают 400 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты со скоростью 0,5 л в час,

снова разрыхляют слой смолы, пропуская струю воды противотоком (при сорбции аниона хлора объем значительно увеличивается). Избыток соляной кислоты удаляют.

Подготовленный для ионного обмена виноградный сок наливают в иапорный сосуд и через верхнюю трубку подают со скоростью 0,5 л в час в колонку. Когда весь сок из сосуда вытечет, в сосуд наливают 300 мл дистиллированной воды и промывают смолу. Подключают шланг от сосуда с водой к нижнему отверстию и производят рыхление и промывку противотоком, на что требуется еще 300—400 мл воды. Смоле дают осесть, доводят жидкость в колонке почти до уровня смолы и приступают к десорбции (см. примечание 2).

Десорбируют винную кислоту с анионита раствором 3 н. соляной кислоты. В колонку наливают сверху 55 мл кислоты и пропускают ее через слой анионита в течение часа (со скоростью 1 капля в 5 секунд). Первые 15 мл фильтрата отбрасывают, последующие 40 мл собирают. В это же время в колонку наливают 20 мл воды и продолжают сливать жидкость. Всего получается 55—60 мл концентрированного раствора винной кислоты с примесью соляной. Его упаривают в вакууме почти до сиропа и оставляют на кристаллизацию.

Чтобы ускорить кристаллизацию, к охлажденному раствору добавляют измельченную винную кислоту, взятую на кончике ножа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывая на фильтре минимальным количеством охлажденной воды.

Выход около 2 г; т. пл. чистой винной кислоты 170° ; $[\alpha]_D^{20} + 12^{\circ}$ (для 20-процентного водного раствора).

Из маточного раствора, оставшегося после отделения кристаллов винной кислоты, получают сегнетову соль. Для этого маточник помещают в фарфоровую чашечку и удаляют из него соляную кислоту выпариванием досуха. Остаток разводят в 5 мл горячей воды и нейтрализуют, осторожно добавляя эквивалентную смесь поташа и соды (индикатор — лакмус). Раствор фильтруют и охлаждают. По мере охлаждения выпадают кристаллы сегнетовой соли.

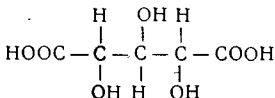
Примечания. 1. В зрелом винограде большая часть винной кислоты находится в виде трудно растворимых в воде солей—битартрата калия и тартрата кальция. Сода переводит их в сегнетову соль и тартрат натрия

2. Все примеси нейтрального характера (сахара и др.) на смоле не адсорбируются и удаляются промыванием.

Триоксиглутаровая кислота из ксилозы*

$C_5H_8O_7$

Мол. в. 170,12



Триоксиглутаровая кислота—продукт окисления ксилозы—вырабатывается на гидролизных заводах. Это полноценный заменитель лимонной кислоты в пищевой промышленности.

Сырье и реактивы:

кукурузные кочерыжки	100 г
мел	30 г
азотная кислота (уд. в. 1,30—1,34)	70 мл
серная кислота, 2-процентный раствор аммиака, активный уголь, гашеная известь.	

Мелко нарубленные кукурузные кочерыжки (см. примечание 1) помещают в коническую колбу, заливают 2-процентным раствором аммиака и оставляют стоять при комнатной температуре. Через сутки растительную массу отфильтровывают и отжимают на фарфоровой воронке. Экстракцию раствором аммиака повторяют (см. примечание 2).

Отфильтрованный и хорошо промытый водой остаток переносят в большую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, заливают 1 л 3-процентной серной кислоты и 5 часов кипятят. При этом происходит гидролиз пентозанов до пентоз. Для связывания серной кислоты добавляют в колбу порциями 30 г измельченного мела. Смесь отсасывают и про-

* Чалов Н. В., Горячих Е. Ф. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 3, стр. 10, 1956.

мывают водой. Фильтрат с промывными водами упаривают до 200 мл в большой фарфоровой чашке. Концентрированный раствор перемешивают несколько минут с активным углем, фильтруют и упаривают до сиропообразного состояния.

Пентозный сироп в той же чашке окисляют азотной кислотой (уд. в. 1,30—1,34), взятой в трех—четырехкратном количестве к объему сиропа. Азотную кислоту добавляют в чашку небольшими порциями, сначала на холоду, затем при нагревании на водяной бане. Окисление проводят в вытяжном шкафу, т. к. оно сопровождается обильным выделением окислов азота. В результате образуется триоксиглутаровая кислота с небольшой примесью щавелевой, ксилоновой, слизиной, сахарной и других кислот. Чтобы удалить избыток азотной кислоты, в раствор дважды добавляют дистиллированную воду, каждый раз упаривая до прекращения выделения окислов азота (см. примечание 3).

Горячий раствор осторожно нейтрализуют известковым молоком до pH 2,8—3 (универсальный индикатор) и выдерживают его 3 часа при температуре 80—90°. Нерастворимые кальциевые соли триоксиглутаровой и щавелевой кислот выпадают в осадок. Соли других кислот остаются в растворе. После отделения на фарфоровой воронке и промывания осадок переносят в колбу, разбавляют водой до кашеобразного состояния и при температуре 60—80° приливают (осторожно) по каплям 50-процентную серную кислоту. Приливание прекращают тогда, когда появятся первые признаки свободной минеральной кислоты (реакция на конго). В таких условиях разлагается только кальциевая соль триоксиглутаровой кислоты, а щавелевокислый кальций не разлагается.

Профильтрованный раствор триоксиглутаровой кислоты упаривают в вакууме водоструйного насоса. Вначале выделяется некоторое количество гипса и слизиной кислоты, которые после отстояния отделяют фильтрованием через складчатый фильтр. Продолжая упаривание, время от времени отбирают в пробирку небольшую порцию раствора. Когда в очередной пробе начнут выделяться кристаллы, упаривание прекращают.

Для ускорения кристаллизации к сиропу добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты.

Триоксиглутаровая кислота кристаллизуется из воды. Выход около 10 г; т. пл. 128°.

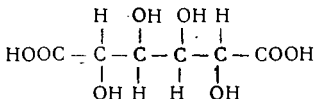
Примечания. 1. Вместо кукурузных кочерыжек можно брать хлопковую шелуху, солому, подсолнечную лузгу и другое пентозансодержащее сырье.

2. Водный аммиак переводит в раствор белковые и некоторые другие вещества, затрудняющие очистку триоксиглутаровой кислоты.

3. В другом варианте окисления пентозного сиропа можно улавливать окислы азота. Упаривают растворы в круглодонной колбе, создавая небольшой вакуум водоструйным насосом и продувая воздух. Окислы азота собирают во второй колбе, наполненной водой и охлаждаемой снаружи льдом.

Слизевая кислота из свекловичного жома

$C_6H_{10}O_8$ см. стр. 51 Мол. в. 210,15



Слизевая кислота — продукт окисления галактозы и других широко распространенных в природе веществ, имеющих сходную с галактозой конфигурацию (галактурооновая кислота, пектиновые вещества и т. п.). Она имеет значение как исходный продукт для получения пиррола, муконовой кислоты и некоторых других соединений.

Сырье и реактивы:

высушенный свекловичный жом	50 г
азотная кислота (уд. в. 1,36)	280 мл
перекись марганца	0,1 г

Двугорлую колбу (емкостью 1,5—2 л) с насадкой для улавливания пены соединяют через холодильник с водоструйным насосом (рис. 29). В нее насыпают воздушносухой жом (см. примечание 1) и наливают раствор 280 мл азотной кислоты (уд. в. 1,36) в 220 мл

воды, содержащий 0,1 г перекиси марганца. Помещают колбу на водяную баню и нагревают 3 часа, непрерывно всасывая через капиллярную трубку слабую струю воздуха (примечание 2). Горячий раствор фильтруют через асбестовый или стеклянный фильтр, остаток на фильтре промывают горячей водой. Фильтрат ставят на холод — выпадает слизевая кислота.

Выход 2,5 — 3 г; т. пл. 207 — 208° (после перекристаллизации из горячей воды).

Из маточного раствора при упаривании на водяной бане в фарфоровой чашке получают щавелевую кислоту. Ее перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход до 10 г; т. пл. 99°.



Рис. 29. Прибор для получения слизиной кислоты

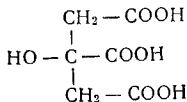
Примечания. 1. Слизевую кислоту получают обычно из галактозы. Свекловичный жом — более дешевый исходный материал, в огромных количествах накапливающийся на сахарных заводах. Свежий жом содержит до 90% воды, поэтому перед работой его необходимо высушить на воздухе или в сушильном шкафу при 60°.

2. Воздух хорошо перемешивает реакционную смесь. Если в начале реакции происходит сильное вспенивание, то ток воздуха и нагрев уменьшают.

Лимонная кислота из листьев хлопчатника *



Мол. в. 192,13



Лимонная кислота широко распространена в природе, но лишь некоторые растения накапливают ее в значительных количествах. В соке лимонов ее око-

* Садыков А. С., Медников А. И., Тулупов А. В., Шкургина Д. А. Производство лимонной и яблочной кислот из листьев хлопчатника и отходов хлопкоочистительной промышленности. Изд. АН УзССР, Ташкент, 1959.

ло 6%, в соке граната до 9%, в сухих листьях ма-
хорки и хлопчатника 5—12%. Она играет важную
роль в обмене веществ животных и растительных
организмов. Применяется лимонная кислота в пище-
вой и фармацевтической промышленности, для кон-
сервирования крови, в фотографии, в крашении. По-
лучают ее непосредственно из растительного сырья
или сбраживая сахаристые вещества. Существует
синтетический метод получения лимонной кислоты.

Сырье и реактивы:

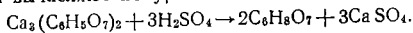
сухие листья хлопчатника 200 г
серная кислота, хлорид кальция (кристалличе-
ский), чистый мел, желтая кровяная соль,
активный уголь, хлорид бария, сульфид
бария.

Грубоизмельченные сухие листья хлопчатника (см.
примечание 1) ссыпают равными порциями в три хи-
мических стакана и экстрагируют по принципу про-
тивотока 2-процентным раствором серной кислоты
(температура комнатная). В первый стакан наливают
250 мл раствора кислоты, хорошо перемешивают
и оставляют стоять не менее 2 часов. Экстракт пере-
ливают во второй стакан, придерживая, а затем от-
жимая листья фарфоровым шпателем. В первый ста-
кан наливают чистый 2-процентный раствор серной
кислоты и оставляют стоять еще 2 часа. Из второго
стакана настоявшийся раствор переливают в третий.

После того как завершится третий цикл извлече-
ний (из последнего стакана сольют раствор 3 раза),
объединенный экстракт переносят в выпарительную
чашку, которую устанавливают на водяной бане, на-
гретой до 30—40°. Интенсивно перемешивая жидкость,
приливают к ней 15 мл насыщенного раствора хло-
рида кальция. Воду в бане нагревают до кипения.
В чашку осторожно вносят тонкоизмельченный мел,
пока не прекратится вспенивание. Это служит при-
знаком того, что нейтрализация окончена. Нагревание
на кипящей бане продолжают еще около часа. Сус-
пензию трехкальциевой соли лимонной кислоты (ци-
трата кальция) с примесью гипса переносят на вороику
Бюхнера и отсасывают. Осадок на фильтре тщательно

промывают горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реактив — нитрат серебра) и отжимают стеклянной пробкой.

Влажный осадок взвешивают на технических весах и переносят в стакан из жаростойкого стекла или фарфора. К осадку приливают серную кислоту, которая разлагает цитрат кальция*. Количество серной кислоты вычисляют по уравнению:



В стакан приливают воду так, чтобы образовалась легко перемешиваемая масса. Туда же добавляют порциями серную кислоту, вдвое разбавленную водой. Стакан погружают в баню и нагревают до 75°. Туда же добавляют 1 г активного угля. После хорошего перемешивания раствор лимонной кислоты фильтруют, отсасывая от гипса и угля через полотняный фильтр. Осадок на фильтре промывают небольшим количеством воды; промывные воды присоединяют к фильтрату и упаривают в два приема на водяной бане. Упаренный наполовину раствор сливают из чашки в колбу для осаждения гипса, осветляют активным углем, вносят на шпатель немного сульфида бария и еще раз фильтруют.

Вторичным упариванием раствор доводят до сиропообразного состояния, еще горячим сливают в колбочку или кристаллизатор, охлаждают до 6—8° и вносят кристаллик лимонной кислоты для затравки. Выпавшие кристаллы отделяют от маточника и высушивают на фильтровальной бумаге.

Выход лимонной кислоты после первой кристаллизации около 30—40% от содержания ее в листьях хлопчатника (см. примечание 2).

Лимонная кислота, содержащая воду, плавится при 70—75°. Нагревание выше точки плавления приводит к потере воды; т. пл. безводной кислоты 153—154°.

Для идентификации пробу лимонной кислоты (около 0,1 г) растворяют в 5 мл воды, прибавляют 3 мл известкового молока, непродолжительно взбалтывают и фильтруют. 2 мл фильтрата разбавляют 2 мл воды и кипятят 1 минуту. Выпадает объемистый хлопье-

* Во влажном осадке содержится, примерно, 25% соли.

видный осадок цитрата кальция. Эта реакция позволяет обнаружить лимонную кислоту в присутствии щавелевой и винной.

Примечания. 1. Вместо листьев хлопчатника можно взять табак или махорку.

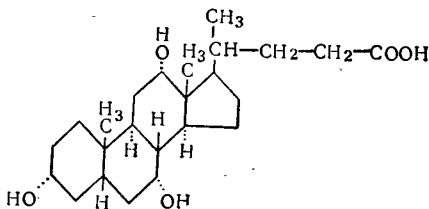
2. В маточном растворе, кроме лимонной кислоты, находится яблочная. Разделить их в небольшом количестве маточного раствора и очистить весьма трудно.

3. СТЕРОИДЫ

Холевая кислота из желчи

$C_{24}H_{40}O_5$

Мол. в. 408,58.



Холевая кислота — важнейшая составная часть желчи. Как и другие желчные кислоты (например, дезоксихолевая), она принадлежит к большой группе природных веществ с общим названием стероидов. К ним относятся стерины, витамины *D*, половые гормоны, гормоны надпочечников, сердечные гликозиды, сапонины и гликоалкалоиды. В молекулы всех этих физиологически активных веществ входит одна и та же четырехядерная система циклопентанопергидрофенантрена. Желчные кислоты — это оксипроизводные не встречающейся в природе холановой кислоты: холевую кислоту можно считать 2,7,12-триоксихолановой, дезоксихолевую — 3,12-диоксихолановой кислотой.

В организме желчные кислоты эмульгируют жиры, способствуя тем самым ферментативному расщеплению жиров липазой и всасыванию их в кишечнике. Холевой кислоты в желчи содержится 5—6%.

Желчные кислоты служат сырьем в полусинтезе некоторых стероидных гормонов.

Сырье и реактивы:

бычья желчь	500 г
едкий натр	37 г
30-процентная соляная кислота, абсолютный спирт.	

Желчь смешивают с порошкообразным едким натром и кипятят 18—20 часов в круглодонной колбе из жаростойкого стекла. Колбу снабжают обратным холодильником. Горячий раствор переносят в стакан и, непрерывно помешивая, подкисляют 30-процентной соляной кислотой до кислой реакции на конго. Желчные кислоты выпадают в виде зеленой, медленно застывающей смолистой массы. Через сутки жидкость декантируют, а смесь кислот дважды промывают теплой водой (30—40°), стараясь тщательно размять все твердые частицы. Промывную воду сливают.

Промытый продукт переносят в фарфоровую чашку и для более полного удаления воды нагревают на водяной бане. Смесь кислот отпрессовывают шпателем, отделившуюся воду сливают. Массу в чашке распределяют ровным тонким слоем и ставят в вакуум-экстрактор над концентрированной серной кислотой и едким кали. За несколько дней смесь высушивается.

Высушенные желчные кислоты растирают в порошок, ссыпают в коническую колбу и обливают 16—20 мл абсолютного спирта. Встряхиванием колбы добиваются полного смачивания всего порошка. Суспензию оставляют стоять двое суток. За это время образуется густая кристаллическая масса двойного соединения холевой кислоты со спиртом. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и промывают абсолютным спиртом до тех пор, пока вытекающий фильтрат будет лишь слабо окрашен в зеленый цвет.

Вполне чистую холевую кислоту получают следующим способом. Кристаллы, собранные после первой спиртовой обработки, смешивают с равным объемом спирта и кипятят 15 минут в колбе, снабженной обратным холодильником. Смесь оставляют стоять до следующего дня. Образовавшийся осадок отсасы-

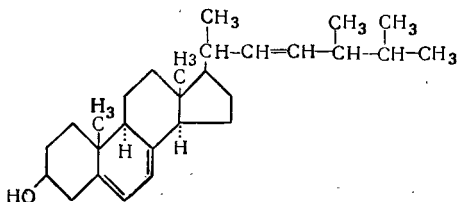
вают, тщательно промывают, отжимают на фильтре и перекристаллизовывают из кипящего спирта (вместо спирта можно взять 70-процентный метиловый спирт или уксусноэтиловый эфир).

Кристаллы хелевой кислоты — прозрачные, бесцветные. Выход 12—13 г; т. пл. 196—197°.

Эргостерин из дрожжей

$C_{28}H_{44}O$

Мол. в. 396,66.



Эргостерин впервые был выделен из спорыньи. Содержится он в плеснях, грибах и особенно в дрожжах. В пекарских дрожжах его до 2% на сухой вес. Дрожжи — промышленный источник получения эргостерина. В последние годы его стали получать из отходов пенициллинового производства и из специально культивируемого особого вида плесени. Ультрафиолетовое облучение превращает эргостерин (через ряд стадий) в антирахитический витамин D_2 (кальциферол), к которому он структурно близок.

Сырье и реактивы:

сухие пекарские дрожжи	150 г
едкий натр	125 г
этиловый эфир	250 мл
спирт	175 мл
бензол	25 мл
активный уголь.	

Сухие дрожжи помещают в литровую круглодонную колбу, снабженную воздушным холодильником, наливают туда раствор 125 г едкого натра в 425 мл воды. Колбу погружают до шейки в кипящую баню и нагревают 35 часов. Для полноты гидролиза и ускорения реакции колбу как можно чаще встряхивают или же включают механическую мешалку. Густую массу гидролизата (главная составная его часть — мыло) охлаждают, переносят в литровую делительную воронку и обрабатывают 250 мл эфира (см. примечание 1).

Эфирный слой переливают в перегонную колбу емкостью 500 мл и нагревают на водяной бане до полного удаления растворителя. Отогнанный эфир снова используют для извлечения эргостерина, которое воспроизводят 3—4 раза. Сырой эргостерин после тщательной отгонки эфира растворяют в 150 мл горячего спирта. Раствор охлаждают в холодильнике до -5° . Выпавшие кристаллы моногидрата эргостерина отсасывают на воронке с «гвоздиком». Для очистки продукт растворяют при нагревании в 50 мл смеси бензола и спирта (1:1) и кипятят несколько минут с активным углем, например с медицинским карболеном. Уголь отделяют фильтрованием, фильтрат охлаждают в холодильнике до -5° . Кристаллы (бесцветные иглы) отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Выход около 1 г (см. примечание 2); т. пл. моногидрата 157° , безводного эргостерина 183° , $[\alpha]_D^{20} -135^{\circ}$ (в хлороформе). Хорошо растворим в спирте, этиловом эфире, ацетоне, бензоле, петролейном эфире и в других органических растворителях, но нерастворим в воде. С хлористой сурьмой в хлороформе дает фиолетовое окрашивание.

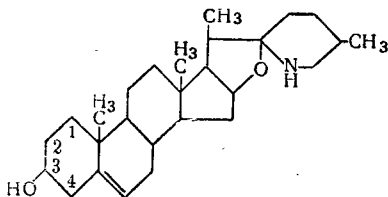
Примечания. 1. Предварительная щелочная обработка сырья приводит к омылению жиров дрожжевых клеток. Мыло не переходит в эфир, но образующаяся эмульсия затрудняет расслаивание жидкости. Частично это может быть предотвращено длительным стоянием и периодическим покачиванием делительной воронки. Иногда расслаивание ускоряют добавлением в воронку 1 мл спирта.

2. Выход зависит от качества и сорта дрожжей, взятых для гидролиза.

Соласодин из птичьего паслена *

$C_{27}H_{43}O_2N \cdot H_2O$

Мол. в. 431,66.



Соласодин — один из доступных в СССР стероидных алкалоидов. Он содержится в птичьем паслене (*Solanum aviculare*) как агликон гликоалкалоидов соласонина и соламаргина (0,8 — 1,0%, считая на высушенное растение). Соласодин служит исходным сырьем для получения гормонов стероидного ряда. С этой целью птичий паслен выращивают как лекарственную культуру.

Сырье и реактивы:

воздушносухие листья птичьего паслена . . .	250 г
метиловый спирт	200 мл
нзопропиловый спирт	150 мл
бензол	30 мл
этиловый спирт	30 мл
серная кислота (1-процентный раствор), раствор аммиака.	

Высушенные и измельченные листья паслена (см. примечание 1) помещают в сосуд емкостью 5 л и заливают 4 л 1-процентной серной кислоты, размешивают и оставляют настаиваться. На следующий день кислый экстракт сливают, а листья вновь заливают 3 л 1-процентной серной кислоты. Через 2—4 часа сливают второй экстракт. Объединенный экстракт фильтруют через вату, к фильтрату прибавляют концентрированный раствор аммиака до ясной щелочной

* Пропись предложена Лабенским А. С. (ВНИХФИ, Москва).

реакции на фенолфталеин. Всю массу нагревают на водяной бане до $70-75^{\circ}$ и оставляют стоять.

На следующий день жидкость декандируют от аморфного осадка. Остаток размешивают и отсасывают через воронку Бюхнера большого размера. Фильтрование идет довольно медленно. Остаток на фильтре отжимают и промывают один раз небольшим количеством воды, к которой добавлено немного аммиака. Осадок, содержащий гликоалкалоиды, высушивают в сушильном шкафу при $70-80^{\circ}$.

Выход 10—15 г.

Полученный продукт растирают в ступке и переносят в круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником. В колбу вливают 150 мл метилового спирта; смесь нагревают 1 час на бане так, чтобы метанольный экстракт легко кипел. Горячий экстракт отсасывают через воронку Бюхнера.

Извлечение метиловым спиртом повторяют еще 3 раза. Спирт из объединенного экстракта отгоняют во взвешенной круглодонной колбе на водяной бане (в конце — под вакуумом). К остатку (около 5 г) приливают 35 мл 50-процентного изопропилового спирта. Раствор нагревают на бане и переносят в колбу емкостью 100 мл. Туда же добавляют смесь 7,5 мл концентрированной соляной кислоты и 7,5 мл изопропилового спирта. Всю смесь нагревают 2,5 часа на водяной бане, включив обратный холодильник; оставляют ее до следующего дня (см. примечание 2). Выпавший кристаллический хлоргидрат соласодина отсасывают, промывают и растворяют в 60—70-кратном количестве 50 процентного изопропилового спирта, нагревая на водяной бане. Зеленоватый раствор осветляют активным углем (около 0,3 г) и фильтруют. К горячему фильтрату, помешивая, прибавляют крепкий раствор аммиака до щелочной реакции на фенолфталеин. Немедленно начинают выпадать кристаллы основания соласодина. Через несколько часов осадок отделяют от маточника фильтрованием на небольшой воронке Бюхнера. Осадок промывают 2—3 раза 50-процентным изопропиловым спиртом, к которому добавлено немного аммиака.

Полученное техническое основание соласодина весит 2 г. Оно содержит примеси хлорофилла и со-

ласоднена. Последний образуется вследствие частичной дегидратации соласодина в процессе гидролиза (см. примечание 3).

Техническое основание соласодина перекристаллизовывают сначала из бензола (10—12 объемов на 1 часть продукта), затем из этилового спирта (соотношения те же).

Выход чистого соласодина — 1,5 г; т. пл. 198—200°, $[\alpha]_D^{20} - 97,1^\circ$ (в хлороформе).

Цветные реакции на соласодин

1. 1 мл нагретого спиртового раствора осторожно смешивают с 1 мл концентрированной серной кислоты. Появляется интенсивная желто-зеленая флуоресценция.

2. Раствор соласодина в 1 мл концентрированной соляной кислоты кипятят с несколькими миллиграммами (на кончике шпателя) *n*-оксибензальдегида до появления сине-зеленого окрашивания.

Примечания. 1. Листья паслена можно приобрести в совхозах лекарственных растений и конторах треста лекарственных растений.

2. Под влиянием кислоты и нагревания гликоалкалоиды распадаются на соласодин (агликон) и сахара (глюкозу, галактозу, рамнозу).

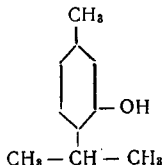
3. При дегидратации соласодина элементы воды отщепляются от 3-го и 4-го углеродных атомов.

4. ТЕРПЕНОИДЫ

1-Ментол из перечной мяты



Мол. в. 156,27.



Ментол (1-метил-4-изопропилциклогексанол-3) — главная составная часть эфирного масла перечной

мяты (*Mentha piperita*). Он давно известен как вещество с сильным мятым запахом и охлаждающим действием. Вырабатывается ментол на заводах эфирных масел; может быть получен синтетически. Применяется ментол как дезинфицирующее и местноанестезирующее средство; используется в пищевой и парфюмерной промышленности.

Сырье и реактивы:

сухие листья перечной мяты	500 г
едкое кали	2 г
борная кислота	1 г
фенилизотиоцианат или α -нафтилизотиоцианат	0,1 г

Листья мяты (см. примечание 1) загружают в пятилитровую колбу, установленную на электрической плитке. Чтобы отогнать эфирное масло, через всю массу пропускают сильную струю пара (см. стр. 9). Когда на дне колбы сконденсируется немного воды, включают плитку (колбу заворачивают в асбестовую ткань). Как только объем эфирного масла в приемнике перестанет увеличиваться, перегонку прекращают, масло отделяют и взвешивают.

Выход до 2%.

Масло растворяют в 50 мл спирта. Добавив 2 г едкого кали, смесь кипятят 30 минут (см. примечание 2). Затем почти нацело отгоняют спирт, к остатку добавляют 25 мл воды и 25 мл эфира. Все это переносят в делительную воронку. Эфирный слой промывают небольшими порциями воды до нейтральной реакции в промывных водах, отделяют и сушат над сульфатом натрия.

После отгонки растворителя масло переносят в колбочку Кляйзена, соединенную с приемником через короткий воздушный холодильник; добавляют борную кислоту (1 г на 10 г масла) и включают вакуумный насос. Когда создастся разрежение в 10—15 мм остаточного давления, нагревают колбочку на водяной бане; вода, образующаяся при этерификации ментола борной кислотой, отгоняется. Затем баню сменяют на масляную и медленно повышают температуру до 200°. Разрежение доводят до 3 мм, при

этом отгоняются все спутники ментола, а трудно летучий полиый ментиловый эфир борной кислоты остается в перегонной колбе (см. примечание 3).

Остаток переносят в круглодонную колбу емкостью 100 мл вместе с небольшим количеством спирта, используемого для смывания со стенок; добавляют 2 мл насыщенного раствора соды и начинают отгонку с водяным паром. Борный эфир омыляется, и ментол переходит в дистиллат. С помощью делительной воронки еще не застывшее масло отделяют от воды, переносят в коническую колбочку и охлаждают. Затвердевший ментол перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Выход 50—70% от эфирного масла; т. пл. 42—43°; $[\alpha]_D^{18}$ — 49° (в 20-процентном спирте).

Фенил(или α -нафтил)уретан. В сухой пробирке, подготовленной для запаивания, смешивают 2—3 капли ментола с десятикратным избытком фенил(или α -нафтил)изоцианата и разбавляют 1 мл сухого петролейного эфира. Пробирку запаивают и оставляют на несколько часов. Если кристаллы уретана не выделяются, то смесь подогревают на водяной бане. Вскрывают пробирку и извлекают уретан петролевым эфиром. Растворитель отгоняют, а остаток перекристаллизовывают из спирта.

Т. пл. фенилуретана 1-ментола 112°, α -нафтилуретана 120°.

Цветная реакция. К 1 мл насыщенного водного раствора ментола приливают 1 каплю 1-процентного раствора ванилина и 1 мл концентрированной серной кислоты. После смешения появляется устойчивая фиолетово-синяя окраска.

Примечания. 1. Листья перечной мяты имеются в аптеках и конторах треста лекарственных растений. Можно воспользоваться продажным мятным маслом.

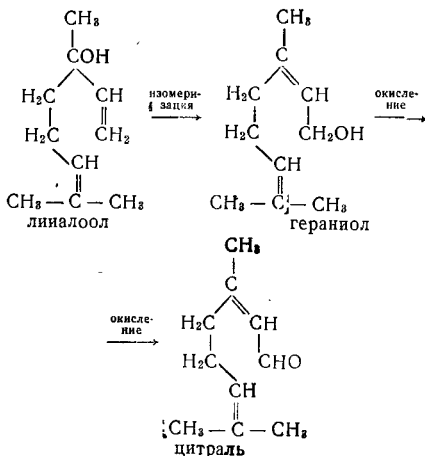
2. Ментол в мятном масле частично находится в виде сложных эфиров. Щелочное омыление эфиров позволяет повысить выход ментола.

3. Летучая часть составляет около 30% от веса исходного масла. Она содержит лимонен, α -пинен, фелландрен, ментон и может быть использована как материал для разгонки на колонке (см стр. 36). Нужно только накопить эту фракцию из большого количества мятного масла.

Цитраль из кориандрового масла

$C_{10}H_{16}O$ (цитраль)

Мол. в. 152,24



Цитраль (2,6-диметилоктадиен-2,6-аль-8) — составная часть многих эфирных масел. Богаты цитралем лемонграссовое масло (70—85%), вербеновое масло (30—75%) и масло змееголовника (30—50%). В Советском Союзе этих масел вырабатывается мало, поэтому главную массу цитраля у нас получают окислением кориандрового масла, содержащего линалоол.

Цитраль применяется как пахучее вещество. Из него же синтезируют нононы, обладающие запахом фиалки, и витамин А.

Сырье и реактивы:

кориандровое масло	100 г
бихромат натрия	112,5 г
серная кислота (46-процентная)	300 мл
сульфит натрия	160 г

бикарбонат натрия 55 г
едкий натр (10-процентный раствор), толуол, со-
лянокислый семикарбазид, спирт, ацетат натрия.

Окисление кориандрового масла

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 100 г кориандрового масла и раствор 112,5 г бихромата натрия в 750 мл воды. Всю массу нагревают до 80°, энергично перемешивая, и по каплям добавляют 46-процентную серную кислоту (см. примечание 1). 300 мл кислоты вводят за 45—50 минут, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 80—90° (охлаждение внешнее).

Смесь переносят в делительную воронку и сливают водный слой. Окисленное масло промывают 3—4 раза теплой водой (порциями по 150 мл) до исчезновения кислой реакции (по индикатору).

Выход окисленного кориандрового масла 90—92 г.

Выделение цитраля

В колбу, снабженную механической мешалкой, наливают 500 мл воды, вносят 160 г сульфита натрия и 55 г бикарбоната натрия. Все это перемешивают до полного растворения. В раствор вводят 90 г окисленного кориандрового масла и перемешивают 7 часов.

Смесь сливают в делительную воронку и оставляют на ночь для отстаивания. Водный слой промывают несколько раз небольшими порциями толуола для удаления масла, непрореагировавшего с сульфитом натрия. Затем этот слой переливают в колбу с мешалкой и, добавив 150 мл 10-процентного раствора едкого натра, перемешивают 30 минут. Сульфитное соединение разлагается, и цитраль отделяется в виде маслообразного слоя. За 2 часа раствор успевает полностью отстояться (см. примечание 2). Цитраль отделяют от водного слоя и перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, выкипающую в пределах 110—112° при 12 мм остаточного давления.

Выход 20—25 г.

Полученный **цитраль** — почти бесцветная жидкость с приятным лимонным запахом. Чтобы получить химически чистый препарат, сульфитную обработку повторяют.

Семикарбазон цитраля получают обычным способом (см. стр. 175). Он представляет собой белые кристаллы; кристаллизуется из спирта; т. пл. 164° .

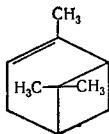
Примечания. 1. Для получения 300 мл кислоты нужной концентрации (46%) растворяют 78 мл концентрированной серной кислоты в 222 мл воды.

2. Если при щелочном разложении образовалась эмульсия, то разрушают ее насыщенным раствором поваренной соли, к которому добавлено 2—3 мл 10-процентной уксусной кислоты.

α -Пинен из скипидара

$C_{10}H_{16}$

Мол. в 136,24.



α -Пинен — составная часть многих эфирных масел и скипидара. Это один из наиболее распространенных в природе терпенов. Встречается он в левой и правой формах, а также в виде рацемата. Используется пинен в лакокрасочной промышленности. Служит исходным веществом для получения камфоры.

Сырье и реактивы:

скипидар	50 г
анилин	10 г
изоамилнитрит	5 г
уксусная кислота	5 г
соляная кислота (33-процентная)	1,5 мл

Скипидар высушивают над сульфатом натрия и перегоняют при атмосферном давлении из колбы Вюрца. Фракцию, кипящую в пределах 150–160°, собирают и используют в дальнейшей работе (см. примечание 1).

Очистка пинена через нитрозохлорид

5 г пиненовой фракции, 5 г уксусной кислоты и 5 г изоамилнитрита смешивают в стакане, погружением в охлаждающую смесь (–10°). Прибавляют по каплям 1,5 мл 37-процентной соляной кислоты. Нитрозохлорид пинена при этом выпадает в осадок (см. примечание 2). Его отсасывают и перекристаллизовывают из спирта.

Т. пл. неактивного нитрозохлорида пинена 113–114°. Левовращающий нитрозохлорид плавится при 81°.

Кристаллы смешивают с двойным по весу количеством анилина, выдерживают 15–20 минут и нагревают на водяной бане (см. примечание 3). Затем смесь переносят в делительную воронку, добавляют 20 мл эфира и встряхивают. Нижний слой сливают, а эфирный промывают разбавленной серной кислотой и водой. Промытый раствор сушат сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют растворитель. Остаток переносят в ворончатую колбочку и перегоняют в вакууме водоструйного насоса. Определяют показатель преломления и удельное вращение полученного пинена. Для чистого α -пинена n_D^{20} 1,4664; $[\alpha]_D^{20} + 53,7^\circ$.

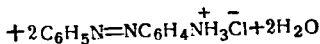
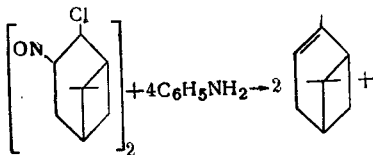
Получение α -пинена ректификацией на колонке

20 г пиненовой фракции помещают в колбочку ректификационной колонки, устанавливают в приборе постоянное разрежение водоструйным насосом и включают обогрев. Далее заставляют работать колонку «на себя», добиваются «захлебывания» (см. стр. 37) и начинают отбор фракций, меняя приемник каждый раз после повышения температуры на 0,5°. Определяют показатель преломления полученных фракций. Фракции с показателем преломления, близким к 1,4664, считают α -пиненом. Т. кип. 154–156°.

Примечания. 1. Выход пиненовой фракции колеблется в зависимости от сорта скипидара. Средний выход — около 75%.

2. При взаимодействии изоамилнитрита с пиненом, представляющим обычно смесь рацемического и левого пинена, в первую очередь выпадает трудно растворимый *l*-нитрозохлорид; при более сильном охлаждении выделяется *l*-нитрозохлорид пинена.

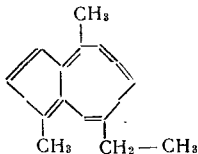
3. Разложение нитрозохлорида анилином проходит по схеме.



Хамазулен из горькой полыни *

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$

Мол. в 184,28



Хамазулен (1,4-диметил-7-этилазулен) является представителем группы бициклических углеводов — азуленов, встречающихся в некоторых эфирных маслах (римской ромашки, эвкалипта, полыни и др.). Азулены — густо окрашенные в синий или фиолетовый цвет соединения, образующиеся при дегидрировании и дегидратации соответствующих сесквитерпеновых спиртов, кислот и лактонов. Многие из них, в том числе хамазулен, получены синтетически. Последний

* Героут В., Шорм Ф. Чехословацкий патент № 85240.

рекомендуется как антибиотический (бактерицидный) препарат для лечения обычных и лучевых ожогов.

Сырье и реактивы:

сухие листья горькой полыни 200 г
едкое кали (10-процентный спиртовой раствор) 50 мл
концентрированная соляная кислота 30 мл
серная кислота, петролейный эфир, диэтиловый эфир.

Сухие измельченные листья полыни (*Artemisia absinthium*) экстрагируют спиртом в аппарате Сокслета (см. примечание). К экстракту, еще содержащему растворитель, приливают 50 мл 10-процентного спиртового раствора едкого кали, колбочку присоединяют к обратному холодильнику и нагревают 10 часов на водяной бане. Азуленоген превращается в азулен.

Охлажденный щелочной раствор осторожно обрабатывают разбавленной серной кислотой до кислой реакции на конго и перегоняют хамазулен с водяным паром. Перегонку ведут до тех пор, пока не начнут переходить бесцветные погонь (хамазулен окрашен в синий цвет). Дистиллят переносят в делительную воронку, и продукт несколько раз извлекают петролейным эфиром. Объединенные вытяжки обрабатывают концентрированной соляной кислотой 3 раза порциями по 10 мл. Кислый экстракт разбавляют 300 мл воды. Хамазулен снова извлекают эфиром. Раствор сушат сульфатом натрия, растворитель отгоняют на водяной бане; в остатке будет сырой хамазулен. Для окончательной очистки его перегоняют в вакууме из маленькой кляйзеиновской или воротничковой колбочки, собирая фракцию 145—150° при 10 мм.

Выход около 0,2 г.

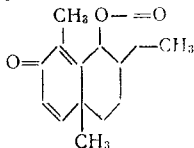
Аддукт с тринитробензолом. Равные количества симметричного тринитробензола и хамазулена растворяют при нагревании в 10-кратном количестве спирта. Аддукт выкристаллизовывается при охлаждении. Т. пл. 131—132°.

Примечание. Горькая полынь растет почти повсеместно на обочинах проселочных дорог и пустующих землях. Можно пользоваться также имеющимся в аптеках готовым полынным экстрактом.

Сантонин из цитварной полыни

$C_{15}H_{18}O_3$

Мол. в. 246,31



Сантонин — составная часть и активное начало соцветий цитварной полыни (*Artemisia cina*), неправильно называемых цитварным семенем. Он относится к кислородным производным сесквитерпенов. Являясь лактоном сантониновой кислоты, растворяется в едких и углекислых щелочах; при подкислении этих растворов минеральными кислотами вновь выделяется сантонин. Применяется в медицине и ветеринарии. Это наилучшее глистогонное средство. В СССР вырабатывается на Чимкентском химико-фармацевтическом заводе из местной дикорастущей полыни. Недавно осуществлен синтез сантонина.

Сырье и реактивы:

цитварное семя	100 г
гашеная известь	20 г
хлорная вода	180 мл
активный уголь, спирт (70-процентный), соляная кислота, раствор хлорного железа, спиртовой раствор едкого кали.	

Цитварное семя (см. примечание) и гашеную известь тщательно растирают в ступке. Смесь переносят в широкогорлую коническую колбу емкостью 1 л, заливают 0,5 л горячей воды и кипятят 30 минут. Еще горячую массу фильтруют на воронке Бюхнера через фильтр из двойного слоя марли. Остаток 3 раза промывают горячей водой.

Фильтрат и промывные воды еще теплыми переносят в делительную воронку, нейтрализуют по лакмусу соляной кислотой (уд. в. 1,12) и обрабатывают последовательно 80, 60 и 40 мл хлороформа. Хлороформные вытяжки объединяют и промывают небольшим

количеством холодной воды, а затем взбалтывают с активным углем. Раствор фильтруют. Хлороформ нацело отгоняют на водяной бане. Остаток переносят в колбу, снабженную обратным холодильником, и растворяют при кипячении в 30 мл 70-процентного спирта. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр или тампончик ваты и ставят на кристаллизацию в холодильник.

Выпавшие кристаллы сантонина отсасывают, а маточник упаривают до половины объема. При охлаждении упаренного маточника получают дополнительное количество продукта.

Выход около 2 г. Сантонин кристаллизуется в виде бесцветных блестящих табличек; т. пл. 169—170°; $[\alpha]_D^{20} - 117,6^\circ$ (в спирте). Плохо растворим в холодной воде, значительно лучше в горячей. Растворим в спирте, хлороформе.

Качественные реакции

1. Подщелачивание спиртового раствора сантонина спиртовым раствором едкого кали вызывает карминово-красное окрашивание.

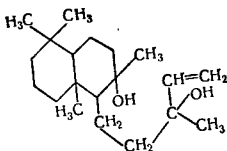
2. Нагретый до 100° раствор сантонина в 50-процентной серной кислоте окрашивается каплей раствора хлорного железа в кроваво-красный цвет.

Примечание. Цитварное семя продается в аптеках.

Склареол из шалфея*

$C_{20}H_{36}O_2$

Мол. в. 308,51



* Лазурьевский Г. В. Ученые записки КГУ. Труды по химии природных соединений, вып. I, 1958.

Склареол (бициклический дитерпеновый гликоль)—главная составная часть эфирного масла, получаемого из мускатного шалфея (*Salvia sclarea*) методом экстракции. Преобладающую часть шалфейного эфирного масла вырабатывают перегонкой с водяным паром. В этом случае склареол остается в отходах, которые накапливаются на эфиромасляных заводах и являются доступным сырьем для его выделения.

Склареол может быть использован как исходный материал для полусинтеза заменителя амбреина, находящегося в серой амбре.

Сырье и реактивы:

отработанный шалфей	200 г
метиловый спирт	100 мл
петролейный эфир	1 л
активный уголь	2 г
раствор щелочи (5-процентный).	

Сухой шалфей (см. примечание 1), оставшийся после отгонки эфирного масла, экстрагируют трехкратным настаиванием в петролейном эфире.

Чтобы удалить из объединенного экстракта кислые и фенольные примеси (см. примечание 2), встряхивают экстракты 2 раза с 25 мл разбавленного раствора щелочи. Петролейно-эфирный слой промывают водой, растворитель отгоняют (см. примечание 3).

Концентрированный экстракт переносят в коническую колбу и остатки растворителя испаряют на водяной бане. Экстракт растворяют в 100 мл метилового спирта, осторожно нагревая на водяной бане, и ставят в холодильник.

При вымораживании выпадает хлопьевидный осадок воска, который отфильтровывают через складчатый фильтр. Окрашенный в темный цвет фильтрат осветляют активным углем (2—3 г), снова фильтруют и отгоняют четыре пятых первоначального объема спирта. Из охлажденного раствора выпадает склареол, который необходимо несколько раз перекристаллизовать из метилового спирта.

Выход 2—3 г; т. пл. чистого склареола 102—103°.

От примесей, снижающих температуру плавления,

склареол очищается возгонкой в вакууме. Чистый препарат удается получить после однократной перекристаллизации возгона.

Примечания. 1. Материал для работы можно приобрести на любом из эфиромасличных заводов, расположенных на юге Украины и в Молдавии. Лучше брать цветочные чашечки, содержащие особенно большое количество склареола (до 3%). Можно использовать также готовый шалфейный экстракт (конкрет), который имеется на парфюмерных фабриках.

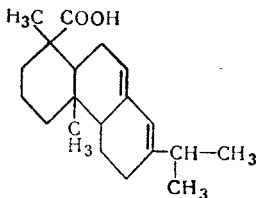
2. Небольшая эмульсия, образующаяся при встряхивании со щелочью, не мешает работе; расслаивание наступает после непродолжительного стояния.

3. Для отгонки растворителя целесообразно использовать пленочный испаритель (см. стр. 12).

Абиетиновая кислота из канифоли

$C_{20}H_{30}O_2$

Мол. в. 302,46.



Абиетиновая кислота образуется в результате изомеризации дитерпеновых смоляных кислот, содержащихся в канифоли. Эфиры абиетиновой кислоты применяются в лакокрасочной промышленности.

Сырье и реактивы:

канифоль	20 г
петролейный эфир или бензол	200 г

уксусная кислота 60 мл
серная кислота, едкий натр (15-процентный
раствор), спирт.

Измельченную в порошок канифоль насыпают в стакан и растворяют в 200 мл петролейного эфира или бензола. Через несколько времени раствор фильтруют. К фильтрату, помешивая стеклянной палочкой, приливают около 20 мл 15-процентного раствора щелочи. Выпадает осадок солей смоляных кислот. Жидкость с осадком декантируют, сам осадок промывают небольшим количеством воды и отсасывают (см. примечание 1). Соли переносят в стакан и обрабатывают, перемешивая, 10-процентной серной кислотой до кислой реакции на конго.

Полученные таким образом свободные смоляные кислоты растворяют в петролейном эфире. Перелив раствор в делительную воронку, промывают небольшими порциями воды, затем сушат сульфатом натрия. Петролейный эфир отгоняют на водяной бане сначала при обычном давлении, а к концу — в вакууме от водоструйного насоса. Когда закончится отгонка, в колбу приливают 60 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят 1 час, включив обратный холодильник (см. примечание 2).

К охлажденному раствору добавляют 30 мл воды. Выпавшую абиетиновую кислоту отфильтровывают и отмывают на фильтре от остатков уксусной кислоты. После трехкратной перекристаллизации из спирта получают, в зависимости от сорта канифоли, 4—8 г абиетиновой кислоты. Чистоту препарата определяют сравнением констант с литературными данными.

Т. пл. чистой абиетиновой кислоты $170-173^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} - 106^{\circ}$ (в спирте).

Спектр поглощения в ультрафиолетовой области имеет характерный максимум при 240 м.мк.

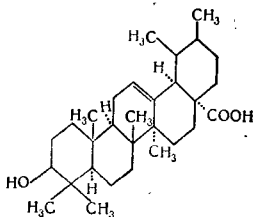
Примечания. 1. Растворенные в петролейном эфире нейтральные продукты в данной работе не используются. Растворитель следует регенерировать отгонкой.

2. При нагревании с уксусной кислотой дитерпеновые кислоты канифоли (пимаровая, левопимаровая и др.) изомеризуются в абиетиновую.

Урсоловая кислота из лаванды

$C_{30}H_{48}O_3$

Мол. в. 456,71.



Урсоловая кислота — одно из распространенных соединений ряда пентациклических тритерпенов. Она встречается в свободном состоянии или в виде гликозидов более чем в 40 видах растений. В больших количествах (4—5%) урсоловая кислота накапливается в чашечках лаванды и в листьях мяты.

Сырье и реактивы:

чашечки соцветий лаванды	50 г
метиловый спирт	350 мл
эфир	500 мл
толуол	40 мл
окись алюминия, пиридин, насыщенный раствор хлористой сурьмы в хлороформе, уксусная кислота, бензол.	

Воздушносухие и грубонзмелченные чашечки лаванды (см. примечание 1) загружают в аппарат Сокслета и 2 часа экстрагируют петролевым эфиром для удаления примесей. Патрон с растительным материалом высушивают на воздухе, снова загружают в аппарат Сокслета и экстрагируют метиловым спиртом. Метанольный экстракт охлаждают, выпавшую сырую урсоловую кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Спирт из фильтрата полностью отгоняют на водяной бане, остаток объединяют с осадком на фильтре и высушивают на воздухе. Для очистки урсоловую кислоту многократно обрабатывают эфиром, каждый раз декантируя раствор в колонку с 50 г активного угля (см. примечание 2). Уголь осветляет раствор. Колонку промывают эфиром до тех пор, пока пробы элюата не будут оставлять на часовом стекле заметного количества вещества.

Эфир из осветленного раствора отгоняют на водяной бане полностью. Остаток дважды перекристаллизуют из смеси метиловый спирт — толуол (3:2). Выход 2 г; т. пл. 275—280°.

Испытание на индивидуальность

На стеклянную пластинку (10 × 30 см) насыпают дезактивированную на воздухе окись алюминия и распределяют ее по всей длине стекла пробиркой, на которой надеты колечки из резиновой трубки. Толщина слоя — около 1 мм. В двух сантиметрах от края на слой окиси алюминия наносят каплю насыщенного раствора урсоловой кислоты в пиридине и для сравнения — вторую каплю раствора (на расстоянии 3 см от линии старта).



Рис. 30. Хроматография на пластинке с Al_2O_3

Пластинку погружают в ванночку с 50 мл 1-процентного безводного раствора уксусной кислоты так, чтобы растворитель лишь слегка соприкасался с нижним краем окиси алюминия — до линии старта (рис. 30). Ванночку покрывают стеклом.

Растворитель, впитываясь окисью алюминия, быстро продвигается вверх и за 35—40 минут достигает противоположного конца.

Хроматограмму в горизонтальном положении переносят на стол, ждут, пока не испарится растворитель, и затем выдерживают 5 минут в сушильном шкафу при 100°. Опрыскивают хроматограмму (осторожно, чтобы не сдуть окиси алюминия) насыщенным раствором треххлористой сурьмы в хлороформе и снова помещают на 4—5 минут в сушильный шкаф. На хро-

матограмме появляется одно четко отграниченное пятно розового цвета ($R_f = 0,35$).

Неочищенная урсоловая кислота дает два пятна: одно на линии старта, другое с $R_f = 0,35$.

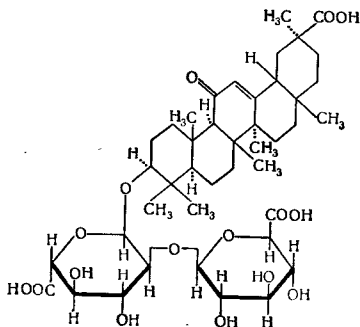
Примечания. 1. Можно употребить чашечки отработанной лаванды, которые накапливаются на эфиромасличных заводах.

2. Урсоловая кислота плохо растворяется в эфире, поэтому требуется много растворителя. Следует использовать эфир, отогнанный от элюата.

Глицирризиновая кислота из солодки*

$C_{42}H_{82}O_{16}$

Мол. в. 822, 96



Тритерпеновый сапонин (глицирризиновая кислота) — составная часть и активное начало солодкового (лакричного) корня (*Glycyrrhiza glabra*). Солодка — одно из старейших и наиболее популярных лекарственных растений. Ее экстракты применяются в качестве успокоительных, легких слабительных средств и средств, усиливающих отхаркивание.

*Абубакиров Н. К., Яцын В. К. Медицинская промышленность СССР № 5, стр. 31, 1960.

Глицирризиновая кислота гидролизуется в разбавленных кислотах на два моля глюкуроновой и один моль одноосновной глицирретиновой кислоты.

Сырье и реактивы:

корни солодки	250 г
ацетон	300 мл
спирт	70 мл
уксусная кислота	100 мл
хлороформ	70 мл
едкое кали, серная кислота, окись алюминия.	

Получение глицирризиновой кислоты

Разрубленные на мелкие куски корни солодки (см. примечание 1) заливают пятикратным количеством воды и, поддерживая легкое кипение воды, экстрагируют 6—7 часов. Экстракт сливают и водное извлечение повторяют. Соединенную водную вытяжку кипятят, скоагулировавшие белковые вещества отделяют после охлаждения, процеживая раствор через редкую ткань. Фильтрат упаривают на водяной бане до объема 350 мл. К охлажденному раствору небольшими порциями при сильном перемешивании добавляют 13 мл концентрированной серной кислоты. Выпадает вязкий коричневатый осадок. Жидкость сливают, а осадок размешивают, приливая много воды. После 2—3-кратного промывания водой (декантировать) осадок превращают в порошок, который отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Выход 20 г.

Неочищенную глицирризиновую кислоту помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. Приливают туда 200 мл ацетона и нагревают 3 часа. Экстракт сливают, а остаток повторно экстрагируют 100 мл ацетона. Объединенный ацетоновый экстракт фильтруют. К фильтрату, сильно помешивая, добавляют небольшими порциями спиртовой раствор едкого кали (около 2 г в 16 мл) до слабощелочной реакции на индикаторную бумагу (см. примечание 2). Выпавший в виде мелких хлопьев осадок тракалневой соли отделяют, промывают на фильтре небольшим количеством ацетона и после высушивания растирают в порошок.

Выход около 10 г.

Измельченную соль дважды промывают на холоду ледяной уксусной кислотой, сильно взбалтывая. Промывную жидкость отделяют и осадок растворяют при нагревании в пятикратном количестве ледяной уксусной кислоты. Горячий уксуснокислый раствор отфильтровывают. Когда раствор остынет, выпадают кристаллы монокалиевой соли. На следующий день их отделяют и 2 раза промывают небольшими порциями спирта. Эти кристаллы сначала высушивают в термостате при 40° , потом в вакуум-экскаторе.

Выход 6 г. Отгонкой и обработкой промывных растворов и маточников можно получить еще 2 г соли.

Монокалиевая соль глицирризиновой кислоты представляет собой легкий порошок кремового цвета, легко растворимый в разбавленных щелочах, трудно — в холодной воде (1:50), еще труднее в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне и уксусной кислоте. Разбавленные водные растворы соли при взбалтывании сильно вспениваются; $[\alpha]_D^{+40^{\circ}}$ (в 80-процентном этиловом спирте).

Если соль растворить в 5-процентной серной кислоте, то через некоторое время выпадет свободная глицирризиновая кислота — мелкие сильно гигроскопичные бесформенные кристаллы; т. пл. $220-230^{\circ}$.

Омыление глицирризиновой кислоты до глицирретиновой

5 г калиевой соли глицирризиновой кислоты нагревают 10 часов в 250 мл 5-процентной серной кислоты. Белый осадок глицирретиновой кислоты отделяют и промывают водой до тех пор, пока промывная жидкость не станет нейтральной.

Выход после высушивания — 3 г.

Неочищенную глицирретиновую кислоту растворяют, нагревая, в 30 мл хлороформа. Охлажденный раствор фильтруют. Прозрачный фильтрат пропускают через колонку, в которую насыпано 10 г окиси алюминия. Для полноты извлечения колонку промывают 10 мл хлороформа. Объединенный хлороформный раствор отгоняют под вакуумом досуха. Остаток рас-

творяют при нагревании в 25 мл спирта. К раствору, помешивая, приливают 12 мл горячей воды. Через сутки выпавшие из раствора белые кристаллы глицирретиновой кислоты отделяют и высушивают.

Выход 1,1 г.

Маточник упаривают наполовину и снова оставляют на сутки. Выпадают кристаллы слегка желтоватого цвета (0,4 г). Общий выход кристаллической глицирретиновой кислоты — 1,5 г.

Из смеси спирт—вода (2:1) глицирретиновая кислота кристаллизуется в виде тонких прозрачных пластинок, которые после высушивания в вакууме при 110° имеют т. пл. $273-277^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} + 152,1^{\circ}$ (в хлороформе).

Очищенная глицирретиновая кислота при комнатной температуре легко растворима в щелочах, трудно — в хлороформе, уксусной кислоте, метаноле и этаноле, мало — в эфире, почти нерастворима в воде и в петролейном эфире.

Глицирретиновая кислота с уксусным ангидридом в пиридине образует по месту гидроксильной группы ацетильное производное; т. пл. его $303-305^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} + 143,7^{\circ}$ (в хлороформе).

Примечания. 1. Солодка произрастает почти повсеместно в Средней Азии и южной части Европейской территории Советского Союза. Для работы может быть использован продающийся в аптеках солодовый корень или сухой экстракт.

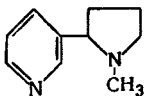
2. Замачивание или большой избыток щелочи дает осадок вязкой массы. А это нежелательно.

5. АЛКАЛОИДЫ

Никотин из табака

$C_{10}H_{14}N_2$

Мол. в. 162,24



Никотин [3-(1-метил-2-пирролидил)-пиридин] — главный алкалоид табака (*Nicotiana tabacum*) и махорки (*Nicotiana glauca*), в которых он содержится в виде

лнмоннокислой соли. Из-за высокой токсичности никотин в медицине не используется. В сельском хозяйстве применяется он как инсектицид. Кроме того, никотин не потерял значения как сырье для получения никотиновой кислоты и ее производных. В продажу алкалонд поступает в виде сернокислой соли.

Сырье и реактивы:

махорка или табак	100 г
эфир	100 мл
гашеная известь	15 г
щавелевая кислота	20—30 г
едкий натр, соляная кислота, 2-процентный раствор кремневольфрамовой кислоты, йодистый метил, метиловый спирт, пикриновая кислота, уксусная кислота, <i>n</i> -бутановый спирт, реактив Драгендорфа.	

Табак вместе с гашеной известью тщательно перетирают в ступке. Смесь загружают в колбу и перегоняют с водяным паром. Перегонку продолжают до тех пор, пока подкисленные соляной кислотой пробы погонов не перестанут давать осадка с 2-процентным раствором кремневольфрамовой кислоты. Дистиллят подкисляют растертой щавелевой кислотой до кислой реакции на конго и упаривают на водяной бане до сиропа. Из охлажденного остатка выпадает оксалат никотина и соли других алкалоидов табака. Осадок фильтруют на вороночке, отжимают и переносят в небольшую делительную воронку. Для выделения свободных оснований осадок обрабатывают 30-процентной щелочью и извлекают 3—4 раза эфиром (объем каждой порции 30—40 мл). Эфир сушат над прокаленным поташом и отгоняют.

Сумму оснований с помощью стеклянного баллончика (см. стр. 23) переносят в вороничковую колбочку емкостью 2—3 мл и перегоняют в вакууме на парафиновой бане. Дистиллят собирают в предварительно взвешенный баллончик и определяют выход (см. примечание). Препарат сохраняют в запаянном баллончике.

Т. кип. никотина 247,3° при 760 мм; 120° при 14 мм; 114° при 10 мм; $[\alpha]_D^{20} -168^\circ$; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 1,0924. Хорошо растворим в органических растворителях и воде.

Свежеперегнанный никотин представляет собой бесцветное масло без запаха. При хранении становится вязким и постепенно темнеет, приобретая почти черный цвет.

Хроматография на бумаге (см. стр. 29). В делительную воронку наливают *n*-бутиловый спирт, ледяную уксусную кислоту (25:1) и насыщают раствор водой. Воду приливают небольшими порциями, каждый раз энергично перемешивают, а затем дают отстояться. Как только отделится вода в маленький нижний слой, насыщение заканчивают. Полученный раствор выливают в сосуд для хроматографии.

Вырезают полосу хроматографической бумаги, намечают простым карандашом линию старта и на ней — точки нанесения исследуемых веществ.

Одну каплю суммы оснований (полученной после отгонки эфира) и одну каплю чистого никотина вносят в пробирки и растворяют в десятикратном количестве метилового спирта. Растворы капиллярной трубкой наносят на подготовленную для анализа бумагу и хроматографируют по восходящему способу.

На другой день хроматограмму снимают, высушивают на воздухе и проявляют реактивом Драгендорфа. Этот реактив готовят заранее из двух растворов: 1) 0,85 г основного нитрата висмута, 40 мл дистиллированной воды и 10 мл ледяной уксусной кислоты; 2) 8 г йодистого калия и 20 мл дистиллированной воды. Растворы сохраняют отдельно в склянках из темного стекла. Реактив для проявления: 5 мл первого раствора, 5 мл — второго, 20 мл уксусной кислоты, 100 мл воды. От реактива на хроматограмме появляются яркие оранжевые пятна в местах сосредоточения оснований.

R_f никотина (в данном растворителе) 0,44.

По хроматограмме судят о качественном составе суммы алкалоидов и о чистоте выделенного никотина.

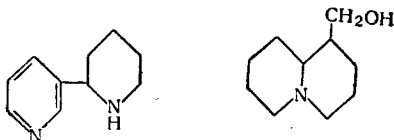
Дийодметилат никотина. Небольшую пробу никотина переносят из баллончика в круглодонную колбочку, растворяют в 5 мл метилового спирта, смешивают с 2 мл йодистого метила и 30 минут нагревают, присоединив к колбе обратный холодильник. Образовавшийся при охлаждении дийодметилат отделяют и перекристаллизовывают из метилового спирта; т. пл. 216—218°.

Дипикрат никотина. Вторую небольшую пробу (2—3 капли) никотина растворяют в минимальном количестве этилового спирта и смешивают с 1 мл насыщенного спиртового раствора пикриновой кислоты. Выпавший дипикрат перекристаллизовывают из спирта; т. пл. 218—222°.

Примечание. Содержание никотина в различных сортах табака колеблется от 1 до 2%. Полученный по описанному методу никотин содержит небольшое количество побочных алкалоидов.

Анабазин и лупинин из анабазин-сульфата

$C_{10}H_{14}N_2$ Мол. в. 162,24. $C_{10}H_{18}ON$ Мол. в. 169, 27



Алкалоиды анабазин и лупинин содержатся в среднеазиатском растении *Anabasis aphylla* (ежевник безлистный). Они являются главной частью оснований технического анабазин-сульфата, который вырабатывается Чимкентским химико-фармацевтическим заводом как средство борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Анабазин и лупинин — доступные исходные продукты для разнообразных синтезов.

Сырье и реактивы:

анабазин-сульфат	300 г
бензол	240 мл
хлороформ	500 мл
окись алюминия (для хроматографии)	300 г
петролейный эфир	около 1 л
метиловый спирт	около 500 мл
едкий натр, серная и соляная кислоты.	

Выделение анабазина и лупинина

200 г продажного анабазин-сульфата (см. примечание 1) в литровой делительной воронке тщательно

смешивают со 100 мл 40-процентного раствора едкого натра и 100 мл бензола. После расслаивания отделяют верхний слой, а извлечение алкалоидов из нижнего слоя повторяют еще два раза порциями по 80 и 60 мл бензола. Объединенную бензольную вытяжку просушивают безводным сульфатом натрия и вливают во взвешенную колбочку для перегонки в вакууме. Колбу снабжают капельной воронкой, устанавливают на водяную баню и отгоняют растворитель.

Оставшуюся сумму алкалоидов взвешивают и перегоняют в вакууме. Собирают фракцию, выкипающую до 112° при 2 мм остаточного давления, или до 140° при 12 мм. Эта фракция представляет собой смесь, состоящую приблизительно из 85% анабазина и 15% лупинина (см. примечание 2). Показатель преломления смеси — в пределах 1,534—1,538. В смолистом остатке содержатся побочные алкалоиды.

*Разделение анабазина и лупинина хроматографией на окиси алюминия**

Колонку высотой 80 см и диаметром 30 мм заполняют „мокрым“ способом 300 г окиси алюминия II степени активности (см. стр. 18). Туда же вносят смесь 10 г анабазина и лупинина, растворенную в 10 мл петролейного эфира (т. кип. 40—65°). Когда раствор почти полностью впитается в верхние слои адсорбента, начинают промывать колонку петролейным эфиром.

Как только в элюате появится вещество, начинают отбирать фракции по 50 мл во взвешенные колбочки. Отогнав из колбочек на водяной бане растворитель, учитывают остаток. Первые 4—5 фракций, затвердевающие при охлаждении, содержат лупинин (т. пл. сырого продукта 63—67°). Их объединяют и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Т. пл. чистого лупинина 68—69°.

Начиная с пятой — шестой фракций остаток после отгонки растворителя не кристаллизуется, и вес его

* Лазурьевский Г. В., Форостян Ю. Н. Ученые записки КГУ. Труды по химии природных соединений, вып. 2, 1959.

постепенно уменьшается. Поэтому объем элюатов увеличивают до 100 и 200 мл. Показатель преломления вещества оказывается в пределах 1,523—1,539, что характерно для смесей оснований (см. примечание 3). После того как в петролейно-эфирном элюате остается лишь около 10 мг вещества (общий расход петролейного эфира — примерно 600 мл), переходят на элюирование смешанным растворителем (петролейный эфир — метиловый спирт, с постепенно возрастающей концентрацией последнего). Завершают вымывание чистым метиловым спиртом.

С момента перехода на смешанный растворитель отбор фракций производят опять по 50 мл и так же, как описано выше, учитывают вес элюированного вещества и показатель преломления.

Фракции, характеризующиеся значением n_D^{20} 1,5420—1,5430, содержат анабазин. Их объединяют и перегоняют в вакууме. Т. кип. 139°/12 мм.

Анабазин хранят в запаянных ампулах.

Все наблюдения за ходом хроматографического разделения заносят в таблицу (см. стр. 26).

В описанных условиях обычно получают: лупинина 11—12%, анабазина 63—65%, смеси 15—17%. Потери составляют около 10%.

Разделение анабазина и лупинина сернокислотным методом (см. примечание 4)*

К 100 г технического анабазин-сульфата, охлаждая и энергично перемешивая, прибавляют небольшими порциями 50 мл серной кислоты (уд. в. 1,84). Реакционную массу нагревают 8 часов на водяной бане (см. примечание 5). После охлаждения смесь растворяют в небольшом количестве воды и подщелачивают, опять осторожно прибавляя 40-процентный раствор едкого натра. Из холодного щелочного раствора, после отсасывания выпавшего сульфата натрия, анабазин исчерпывающе (3—4 раза) извлекают хлороформом (проба с кремневольфрамовой кислотой). Водный рас-

* Отрощенко О. С., Садыков А. С., Акбаров Х. А. ЖОХ, 29, 2444 (1959).

твор сохраняют и в дальнейшем выделяют из него лупинин.

Хлороформный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, переносят в колбу Кляйзена или Арбузова и отгоняют растворитель на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме. Анабазин выкипает при 138—139° (12 мм).

Выход 30—40 г; n_D^{20} 1,5428.

Лупинин выделяют следующим образом. Водный раствор подкисляют соляной кислотой до концентрации примерно 10% и 40 часов нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником. В процессе нагревания гидролизуются серноокислый эфир лупинина. Охлажденную смесь подщелачивают и экстрагируют лупинин 3—4-кратным взбалтыванием с новыми порциями хлороформа. Экстракт сушат, растворитель отгоняют, а лупинин перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Выход 4—5 г; т. пл. 67—68°.

Дипикрат анабазина. 5—10 капель анабазина растворяют в 1 мл спирта. К раствору приливают насыщенный спиртовой раствор пикриновой кислоты; смесь нагревают до кипения. По охлаждении выпадает дипикрат анабазина. Его отсасывают на „гвоздик“ и перекристаллизовывают из спирта; т. пл. 200—203°.

Пикрат лупинина. Как и дипикрат анабазина, его получают, смешивая спиртовые растворы лупинина и пикриновой кислоты; т. пл. 136—137°.

Примечания. 1. Анабазин-сульфат можно приобрести на складах Сельхозснаба и станциях защиты растений. В продажу препарат поступает в водном растворе, содержащем 30—40% суммы алкалоидов.

2. Разделить смесь анабазина и лупинина обычной разгонкой не удастся, так как температуры кипения их близки.

3. Перед определением показателя преломления вещество нужно перегнать. Удобно это делать в вороничковой колбочке (см. стр. 25).

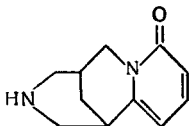
4. Известно несколько химических методов разделения смеси анабазина и лупинина. Обзор их приводится в монографии Садыкова А. С. „Химия алкалоидов *Anabasis aphylla*“ Изд. АН. УзССР, Ташкент, 1956.

5. При обработке серной кислотой образуется растворимый в воде серноокислый эфир лупинина. Реакцию можно вести и при комнатной температуре, однако время взаимодействия увеличивается до 18—20 часов.

Цитизин из термопсиса

$C_{11}H_{14}ON_2$

Мол. в. 190,24



Цитизин встречается во многих растениях семейства бобовых (Leguminosae). Содержание его колеблется от 1 до 3%. Широко распространенный в СССР термопсис ланцетный (*Thermopsis lanceolata*) содержит цитизин, анагирин, пахикарпин, термопсин и некоторые другие алкалоиды — производные пиридина.

Цитизин применяется в медицине как стимулятор дыхания и кровообращения. Находит применение и само растение (настои, сухие экстракты).

Сырье и реактивы:

измельченные семена термопсиса	100 г
дихлорэтан	около 1 л
хлороформ	500 мл
эфир	90 мл
ацетон	40 мл
аммиак, серная и азотная кислоты, 2-процентный раствор кремневольфрамовой кислоты.	

Измельченные семена термопсиса (см. примечание) смачивают 12-процентным раствором аммиака и заливают дихлорэтаном.

На другой день раствор как можно полнее декантируют, семена заливают новой порцией растворителя. Экстракцию повторяют несколько раз до полного извлечения алкалоидов. Полноту извлечения проверяют следующим образом: 3—4 мл очередной порции экстракта взбалтывают в пробирке с 0,5 мл разбавленной серной кислоты. После расслаивания к пробе прибавляют по каплям 2-процентный раствор кремневольфрамовой кислоты. Отсутствие осадка указывает на полноту извлечения.

Объединенный дихлорэтановый экстракт переносят в делительную воронку и обрабатывают 3—4 раза небольшим количеством 5-процентной серной кислоты. Сериокислый раствор алкалоидов фильтруют через складчатый фильтр и подщелачивают 25-процентным водным аммиаком (до появления запаха). Вновь переносят раствор в делительную воронку и многократно экстрагируют алкалоиды хлороформом. Полноту извлечения следует контролировать кремневоольфрамовой кислотой.

Хлороформный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия. Растворитель нацело отгоняют на водяной бане из круглодонной колбы (емкость 100 мл), снабженной капельной воронкой. Колбу соединяют изогнутой трубкой с холодильником. Остатки хлороформа удаляют, продувая воздух.

Выход суммы алкалоидов 2—2,5 г.

Чтобы отделить цитизин от сопровождающих его оснований, к полученной сумме приливают 40 мл ацетона и 10—15 минут кипятят на водяной бане (при соединив к колбе обратный холодильник). Горячий раствор сливают с осадка в другую колбочку через воронку, в конус которой помещен тампончик ваты. Ацетон отгоняют. Остаток шестикратно извлекают эфиром. Объем одной порции эфира—15 мл. Нерастворившуюся часть (сырой цитизин) перекристаллизуют из возможно малого количества горячего ацетона. Цитизин—игольчатые кристаллы.

Выход 0,3—0,35 г; т. пл. 153—154°.

Нитрат цитизина. К концентрированному спиртовому раствору, содержащему 50 мг цитизина, приливают маленькими каплями концентрированную азотную кислоту до кислой реакции на лакмус. Через некоторое время из раствора выпадают кристаллы нитрата цитизина; т. пл. 187—188°.

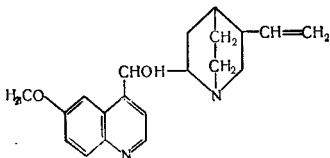
Примечание. Вместо семян можно взять листья термопсиса *вль экстракты*, продающиеся в аптеках. Заготовки растения могут быть произведены в Советском Союзе почти повсеместно. Кроме того, цитизин содержится в некоторых видах ракичника (например, *Cytisus laburnum*).

Описанный прием является общим и часто применяется для выделения алкалоидов.

Хинин из хинной корки

$C_{20}H_{24}O_2N_2$

Мол. в. 324,43.



Хинин — один из главных алкалоидов коры хинного дерева (*Cinchona succirubra*). В состав суммы алкалоидов входит более двадцати органических оснований, однако хинин выделяется вместе с тремя алкалоидами: цинхонином, цинхонидином и хинидином. Отделяют его от ближайших спутников кристаллизацией. Содержание алкалоидов в хинной корке колеблется от 2 до 15%. Строение хинина установлено работами многих выдающихся исследователей и в 1944 году окончательно подтверждено синтезом. В продажу он поступает обычно в виде сернокислой соли.

Хинин до недавнего времени был единственным эффективным препаратом для лечения малярии. Теперь известны синтетические заменители хинина — акрихин, бигумаль, хлоридин и др.

Сырье и реактивы:

тонкоперемолотая хинная корка	100 г
гашеная известь	20 г
бензол	400 мл
серная кислота, сода, едкий натр (30-процентный раствор).	

Хинную корку (см. примечание 1) размалывают на кофейной мельнице, дополнительно растирают в ступке и просеивают. Порошок помещают в фарфоровую чашку, заливают известковым молоком, приготовленным из 20 г негашеной извести, 200 мл воды и 24 мл 30-процентного раствора едкого натра (см. примечание 2). Хорошо перемешанную массу высушивают на водяной бане, время от времени растирая образую-

щиеся комки. После охлаждения содержимое чашки переносят в широкогорлую склянку или колбу, заливают 200 мл бензола и оставляют на ночь.

На следующий день бензольный раствор как можно полнее декантируют через марлевый фильтр. Остаток заливают новой порцией растворителя и настаивают еще 3—4 часа, периодически встряхивая. Этот экстракт после отстаивания также сливают и присоединяют к ранее полученному. Объединенную вытяжку фильтруют (можно отсасывать) и в делительной воронке встряхивают сначала с 50, а затем с 25 мл 5-процентной серной кислоты и, наконец, с небольшими порциями воды до тех пор, пока в промывных водах исчезнет голубая флуоресценция.

Соединенные кислые и водные вытяжки точно нейтрализуют аммиаком (индикатор лакмус), выпаривают в фарфоровой чашке до начала кристаллизации и ставят на холод для полного осаждения сернокислого хинина. Выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из воды; т. пл. сернокислого хинина 205° (с разложением); $[\alpha]_D^{15} - 247,1^{\circ}$ (в 0,1 н. растворе серной кислоты); растворимость в воде — 1:720 (при 25°).

Качественные реакции

1. 6 мл сернокислого хинина растворяют в 5 мл воды, смешивают с 1 мл разбавленной бромной воды (1:4) и добавляют 2 мл раствора аммиака (избыток). Появляется зеленая окраска. Эта реакция — наиболее типичная для хинина.

2. Получение герепатита. К горячему спиртовому раствору сернокислого хинина, подкисленному серной кислотой, добавляют несколько капель спиртового раствора йода. По охлаждению выделяется герепатит в виде блестящих зеленых листочков состава $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_4(H_2SO_4)_2(HJ)_2J_4 \cdot 6H_2O$

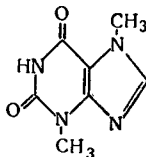
Примечания. 1. Хинная корка продается в аптеках. В качестве исходного сырья можно использовать также хинный экстракт. В этом случае сначала отгоняют большую часть спирта, остаток обрабатывают бензолом и дальше поступают, как описано.

2. Необходимость прибавления к известковому молоку едкого натра вызвана тем, что в высушенной корке клеточные стенки трудно проницаемы для извести.

Теобромин из какао

$C_7H_8O_2N_4$

Мол. в. 180,17



Теобромин (3,7-диметил-2,6-диоксипурин) принадлежит к числу пуриновых оснований. Сам пурин в природе не встречается, но его скелет лежит в основе ксантиновых производных, широко распространенных в животных и растительных организмах.

Алкалоиды пуриновой группы (теобромин, кофеин и др.) обладают сходными физиологическими свойствами. Они возбуждают центральную нервную систему и усиливают деятельность сердца.

Теобромин открыт А. А. Воскресенским в 1842 г. в какао (*Theobroma cacao*). Содержится также в чае и в некоторых других растениях.

Сырье и реактивы:

шелуха какао	100 г
негашеная известь	11 г

Шелуху какао (см. примечание) насыпают в литровый фарфоровый стакан, наливают туда 500 мл воды и известковое молоко, содержащее 10 г негашеной извести. Все это тщательно перемешивают толстой стеклянной или деревянной палочкой и кипятят 20 минут. Экстракт отфильтровывают, отсасывая через марлевый фильтр. Остаток снова переиосят в стакан, наливают в него 350 мл воды и известковое молоко, содержащее 1 г негашеной извести. Повторяют извлечение, как описано выше.

Объединенный фильтрат упаривают в вакууме до 50 мл и вновь обрабатывают известковым молоком (9 г негашеной извести). При этом осаждаются смолы

и красящие вещества. Смесь как можно полнее отсасывают, осадок еще раз размешивают в 50 мл воды и фильтруют. В объединенном фильтрате содержится кальцийтеобромин. Фильтрат упаривают в вакууме до 15 мл и охлаждают до 8—10°. Теобромин осаждают, осторожно прибавляя концентрированную соляную кислоту (контролируют по конго), и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отфильтровывают на «гвоздике» и промывают ледяной дистиллированной водой.

Чтобы очистить сырой теобромин, его разводят в семикратном количестве воды и переводят в раствор, приливая раствор химически чистого едкого натра. Следует избегать избытка щелочи, так как это затруднит выделение продукта. Через раствор пропускают углекислый газ до полного осаждения теобромина. После нескольких часов стояния его отфильтровывают и промывают ледяной водой.

Теобромин кристаллизуется в виде маленьких ромбических призм. Он хорошо растворим в горячей воде и спирте; почти не растворим в эфире, петролейном эфире и четыреххлористом углероде. Возгоняется без плавления при 290°.

Выход 0,5—0,8% — в зависимости от содержания теобромина в исходном сырье.

Качественная реакция. Из 50 мг теобромина, 3 мл воды и 6 мл 10-процентного раствора едкого натра приготавливают прозрачный раствор. Добавляют по 1 мл раствора концентрированного аммиака и 10-процентного раствора нитрата серебра. Смесь, встряхивая, хорошо перемешивают. Образуется студенистая масса, пронизанная пузырьками воздуха. Она плавится при нагревании на водяной бане до 80° и застывает при охлаждении.

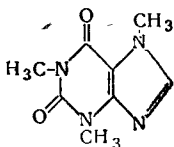
Более сильное нагревание, а также освещение во время реакции приводит к образованию опалесцирующего или окрашенного раствора. Эта реакция характерна для теобромии; кофени ее не дает.

Примечание. Шелуху какао можно приобрести на кондитерских фабриках. Дополнительного размельчения не требуется, так как это затрудняет последующую фильтрацию. Для выделения теобромина можно воспользоваться порошком какао, только надо его предварительно обезжирить в аппарате Сокслета.

Кофеин из чая

$C_8H_{10}O_2N_4$

Мол. в. 194,20



Кофеин (1, 3, 7-триметил-2,6-диоксипуриин) — наиболее важное производное пурина. Содержание его в листьях чая достигает 3%, в зернах кофе — 1,5%. В СССР кофеин вырабатывает Батумский кофеиновый завод из огрубевших чайных листьев и обрезков кустов, а также из чайной пыли.

Получают его и синтетически.

Кофеин применяется в медицине как средство, возбуждающее сердечную деятельность.

Сырье и реактивы:

чай или чайная пыль	50 г
окись магния	25 г
хлороформ	150 мл
соляная кислота, перекись водорода, коденн и аммиак.	

К тонко измельченному чаю или к чайной пыли приливают взвесь окиси магния (25 г MgO в 150 мл воды), 250 мл воды и кипятят 10—15 минут. Водный раствор декантируют через тампончик ваты. Кипячение повторяют еще два раза с новыми порциями воды по 150 мл. Объединенную водную вытяжку подкисляют 25 мл разбавленной серной кислоты (проверяют по конго кислотность среды) и концентрируют в выпарительной чашке на водяной бане до одной трети объема. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и 5 раз производят извлечение хлороформом. На каждую экстракцию затрачивают 30 мл растворителя.

Хлороформную вытяжку промывают сначала несколькими миллилитрами разбавленной щелочи, а затем

таким же количеством воды. Растворитель отгоняют на водяной бане. В остатке получают сырой кофеин, который перекристаллизовывают из 8—10 мл горячей воды.

Выход 0,8—1 г.

Кофеин кристаллизуется в тонких белых, шелковистых иглах; т. пл. 234°.

Возгонка кофеина из сухого чая. Небольшое количество растертого чая помещают на часовое стекло и накрывают его вторым часовым стеклом. Осторожно нагревая, наблюдают возгонку кофеина. Он оседает на верхнем стекле в виде длинных, слегка окрашенных игл.

Качественные реакции

К 10 мг кофеина приливают десять капель 5-процентной перекиси водорода, одну каплю 25-процентной соляной кислоты и выпаривают на водяной бане. Остаток делят на две части. Первую часть тотчас увлажняют небольшим количеством водного раствора аммиака. Появляется пурпуровая окраска, объясняющаяся образованием аммонийной соли тетраметилаллоксантина.

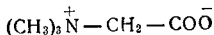
Ко второй части добавляют 3 капли воды и 5 мг коденна. Появляется васильково-синяя окраска.

6. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Бетанин из патоки*



Мол. в. 117,15



Бетанин представляет собой триметиламиноуксусную кислоту и рассматривается как внутренняя соль четырехзамещенного аммониевого основания

* Могильный Е. А. и Жушман А. И. Производство глутамата натрия и применение его в промышленности. ГНТК Совета Министров СССР, М., 1959.

Как метилирующий агент бетаин участвует в процессах обмена веществ в живых организмах — в реакциях переметилирования. Наряду с холином бетаин применяется в профилактике жирового перерождения печени. Хлоргидрат бетаина (ацидин) используется в медицине как источник соляной кислоты. Его дают тем, у кого наблюдается недостаточная кислотность желудочного сока. Свободным бетаином лечат язву желудка. Как витаминный фактор бетаин все чаще вводят в кормовые рационы птиц и животных.

Содержится бетаин в сахарной свекле (*Beta vulgaris*), отходы от переработки которой (меласса, сепарационный щелок, спиртовая барда) — обычный источник его получения. Выделение бетаина из отходов основано на том, что хлоргидрат его плохо растворим в крепкой соляной кислоте. Бетаинхлоргидрат выделяют на заводах вместе с глютаминовой кислотой.

Сырье и реактивы:

кормовая патока (меласса)	200 г
активный уголь	30—50 г
соляная кислота, спирт, негашеная известь, углекислый газ.	

Обессахаривание кормовой патоки известью (сепарация)

Кормовую патоку разбавляют 1800 мл воды в большом стакане и перемешивают механической мешалкой. Получается раствор, содержащий около 5% сахара. К охлажденному до 12° раствору прибавляют малыми дозами 55 г негашеной порошкообразной извести, непрерывно перемешивая и следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 14° (см. примечание 1). Сахароза осаждается в виде трехкальциевого сахарата. Через час смесь фильтруют, отсасывая на воронке Бюхнера через полотняный фильтр. Зернистый осадок промывают 50 мл холодной воды. Фильтрат нагревают 1 час на водяной бане до 95° и получают еще порцию сахарата (см. примечание 2), который также отфильтровывают и промывают. Из полученного фильтрата (сепарационный щелок) выделяют бетаин.

Получение бетаинхлоргидрата

Сепарационный щелок (см. примечание 3) очищают от извести, осаждая ее углекислым газом. Выпавший карбонат кальция отфильтровывают. Фильтрат концентрируют до сиропа (200—250 мл) в большой выпарительной чашке в водяной бане. Концентрат переносят в гидролизатор — круглодонную колбу, снабженную обратным шариковым холодильником. В колбу добавляют концентрированную соляную кислоту в количестве, равном объему упаренного щелока, и 8 часов гидролизуют под тягой на водяной бане при 95—100°. В конце гидролиза осторожно добавляют активный уголь.

Еще горячий гидролизат фильтруют через бумажный фильтр, промывая осадок небольшим количеством горячей воды. Осадок отбрасывают, а фильтрат с промывной водой упаривают на одну треть на водяной бане под вакуумом водоструйного насоса. После охлаждения фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок, состоящий в основном из хлорида калия, промывают на фильтре концентрированной соляной кислотой и отбрасывают. Фильтрат упаривают (под разряжением) на водяной бане до густого сиропа и оставляют стоять при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы хлоргидрата бетаина отфильтровывают.

Выход 10% от веса взятого на обработку щелока. Глутаминовая кислота, остается в фильтрате, из которого она при желании может быть выделена (см. стр. 127).

Чтобы очистить сырой хлоргидрат бетаина от гуминовых веществ, его растворяют в двойном количестве горячей дистиллированной воды и добавляют активный уголь (до 8% к весу осветляемого раствора). Суспензию нагревают 1 час на водяной бане при 80° и еще теплую отсасывают через бумажный фильтр. Раствор упаривают на водяной бане под вакуумом водоструйного насоса до состояния густой кристаллической каши. Кашку переносят в кристаллизатор и оставляют на сутки. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством абсолютного этилового спирта, отсасывают и растворяют при обычной

температуре в 40-процентной соляной кислоте, взятой из расчета 1 мл кислоты на 1 г сырой соли. В осадке будет хлористый калий. Его отфильтровывают и промывают на фильтре 3—5 мл соляной кислоты той же концентрации, перемешивая стеклянным шпателем. Фильтрат выпаривают под вакуумом.

Когда образуется кристаллическая полутвердая масса, ее переносят в кристаллизатор и ставят в холодильник на 5—8 часов. Кристаллы хлористоводородного бетанна отделяют фильтрованием. На фильтре их промывают спиртом (не более 0,5 мл на 1 г соли), отсасывают и отжимают на пористой пластинке или между листами фильтровальной бумаги. Окончательно досушивают в вакуум-эксикаторе или в сушильном аппарате при температуре не выше 80°. Получается вполне удовлетворительный продукт, пригодный для многих технических целей. Если его очистить от тяжелых металлов в ионообменнике и повторно осветлить раствор активным углем, то получится фармацевтический препарат типа ацидина.

Выход хлоргидрата бетанна $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}]\text{Cl}^-$ зависит от содержания бетанна в исходном сырье. Т. пл. 227—228° (с разложением).

Хлоргидрат является удобной формой хранения бетанна. Свободный бетанн очень гигроскопичен, поэтому его получают перед применением из соли одним из следующих методов: 1) смешивают хлоргидрат бетанна с одним эквивалентом щелочи и экстрагируют горячим спиртом; 2) нагревая соль с серной кислотой, удаляют хлористый водород. Серную кислоту осаждают гидратом окиси кальция (бария). Фильтрат после отделения сульфата упаривают и экстрагируют горячим спиртом; 3) удаляют соляную кислоту, пропуская раствор соли бетанна через анионообменник.

Свободный бетанн — бесцветные моноклинные призмь или листочки; т. пл. 293° (с разложением). Пикрат — желтые призмь; т. пл. 183° (из воды). С водой образует моногидрат. Водный раствор имеет нейтральную реакцию.

Примечания. 1. Для получения нерастворимого в холодной воде сахарата $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$ берут на 1 моль сахарозы несколько более 3 молей окиси кальция.

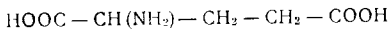
2. Содержащийся в растворе монокальциевый сахарат состава $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$ при нагревании распадается на нерастворимый трехкальциевый сахарат и свободный сахар.

3. Сепарационный щелок можно приобрести на свеклосахарных заводах, имеющих цехи известковой сепарации сахара из мелассы (патоки).

1- Глутаминовая кислота из муки



Мол. в. 147,14



Глутаминовая (α -аминоглутаровая) кислота и ее соли, особенно моносодовая (глутамат натрия), приобрели большое практическое значение. Глутаминовая кислота — единственная аминокислота, вырабатываемая из природного сырья в промышленных масштабах.

Применяется она в многочисленных синтезах, а в виде натриевой соли используется как вкусовое средство. Она участвует в процессах обмена тканей мозга и играет важную роль в питании нервных клеток. В последнее время используется в лечебных целях при психических заболеваниях.

Источниками ее промышленного получения служат кислотные гидролизаты клейковины пшеницы, глютена кукурузы, а также обессахаренная свекловичная патока и паточная спиртовая барда.

Сырье и реактивы:

пшеничная мука	100 г.
концентрированная соляная кислота	35 мл
хлористый водород (газ), анилин, спирт, активный уголь.	

Муку делят на четыре равные порции (см. примечание 1), каждую из которых замешивают с 15 мл водопроводной воды в плотный шарик теста и оставляют на 20 минут.

В фарфоровую чашку (емкостью 50 мл) наливают воду и отмывают клейковину муки от крахмала. Для этого шарик теста разминают пальцами в воде, следя за тем, чтобы не было потерь кусочков. Когда останется вязкий остаток клейковины, уже не уменьшающийся в объеме, воду заменяют свежей. Продолжая

отмывать крахмал, добиваются, чтобы вода, стекающая с пальцев, была прозрачной.

Отмытую клейковину растягивают тонким слоем на стеклянной пластинке или на часовом стекле и сушат при 105° . Так обрабатывают все четыре шарика заготовленного теста.

12 г сухой растертой в порошок клейковины переносят в круглодонную колбу (емкость 100 мл) и заливают 35 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают 6 часов под тягой на кипящей водяной бане, присоединив обратный шариковый холодильник (см. примечание 2). После этого колбу оставляют на ночь, затем гидролизат разбавляют вдвое водой и отфильтровывают через воронку Бюхнера.

В раствор вносят две—три таблетки карболена, кипятят на асбестовой сетке 15 минут, дают отстояться и фильтруют. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане примерно до одной трети исходного объема. Жидкость переливают в коническую колбочку, охлаждают снаружи льдом и насыщают хлористым водородом. Перемешивая смесь стеклянной палочкой, вызывают появление кристаллов хлоргидрата глутаминовой кислоты. Оставляют смесь на ночь в холодильнике. Образовавшиеся кристаллы отсасывают на воронке со стеклянным фильтром и высушивают на воздухе.

Чтобы выделить свободную глутаминовую кислоту, хлоргидрат растирают в ступке, примешав к нему половинное по весу количество анилина (см. примечание 3). Образовавшуюся густую массу разводят двойным объемом воды и переносят в фарфоровую чашку. Ступку смывают минимальной порцией воды.

Смесь глутаминовой кислоты и водного раствора хлористоводородной соли анилина нагревают 10 минут на кипящей водяной бане. После охлаждения осторожно сливают жидкость через воронку Бюхнера (фильтр бумажный). В остаток наливают 10—15 мл спирта и растирают, переносят на ту же воронку и промывают спиртом. Полученную глутаминовую кислоту высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием.

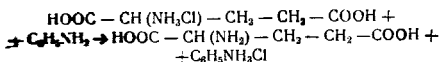
Выход 25% от веса исходной клейковины: т. пл. $224 - 225^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} + 12^{\circ}$.

Кристаллизуется глутаминовая кислота в ромбических кристаллах (из водного спирта); плохо растворима в воде, не растворима в эфире; легко теряет воду уже при плавлении и переходит в ангидрид — пирролидонкарбоновую кислоту. Хлоргидрат глутаминовой кислоты плавится при 134°; очень трудно растворим в концентрированной соляной кислоте, хорошо в воде.

Примечания. 1. Брать много муки на одну обработку нецелесообразно, так как полностью удалить крахмал будет трудно.

2. Нагревание можно и прервать, возобновив его в другое время.

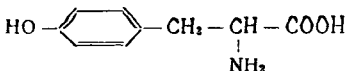
3. Реакция с анилином происходит по следующей схеме:



Тирозин из шелка

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$

Мол. в. 181,20



Тирозин (л-оксифенилаланин) относится к аминокислотам, входящим в состав многих белков как растительного, так и животного происхождения. Зеин семян кукурузы содержит его до 5%. Тирозин является также составной частью казеина, но особенно богат этой аминокислотой фиброин шелка.

Сырье и реактивы:

шелк (очесы или коконы)	100 г
серная кислота (уд. в. 1,84)	22 мл
гидрат окиси бария	70 г
реактив Миллона.	

В круглодонную колбу наливают раствор 22 мл концентрированной серной кислоты в 80 мл воды и вносят, перемешивая, натуральный шелк. Колбу закрывают пробкой с длинной восходящей трубкой, которая

служит обратным холодильником, и начинают гидролиз, нагревая реакционную смесь на водяной бане. Когда основная часть шелка растворится, в колбу бросают несколько кусочков пористого фарфора (для предупреждения толчков) и продолжают нагревать на сетке. Гидролиз длится 15 часов (см. примечание).

Охлажденный раствор фильтруют. В фильтрат прибавляют горячий 20-процентный раствор гидрата окиси бария (до слабощелочной реакции на фенолфталеин). Осадок сульфата бария отфильтровывают и кипятят еще раз с 25 мл чистой воды — для извлечения тирозина, увлеченного осадком. Операцию повторяют до тех пор, пока новая проба фильтрата станет давать лишь слабую реакцию на тирозин с реактивом Миллона.

Объединенный фильтрат концентрируют в выпарительной чашке на водяной бане до начала кристаллизации. Упаренный раствор оставляют на холоде и отфильтровывают выпавший тирозин. Чтобы очистить продукт, осадок растворяют в горячей воде, кипятят 15 минут с активным углем, фильтруют горячим и вновь ставят на кристаллизацию.

Выход до 7 г. Тирозин кристаллизуется в шелковистых иглах; т. пл. 314—316°: $[\alpha]_D^{20} - 13^\circ$ (в 4-процентной соляной кислоте).

Качественные реакции

1. Тирозин дает характерное, цвета красного мяса, окрашивание с реактивом Миллона (см. стр. 177).

2. Несколько миллилитров раствора тирозина обрабатывают 0,5 мл 0,04 н. раствора соляной кислоты и 0,2 мл 2-процентного раствора нитрита натрия. Смесь нагревают 10 минут на водяной бане. Появляется желтая окраска, переходящая постепенно через розовую и фиолетовую в зеленую. Окрашенный в фиолетовый цвет нитрозамин может быть извлечен амилловым спиртом.

3. Проба Мернера. Реактив приготавливают, смешивая 0,1 объема 40-процентного раствора формалина с 4,5 объемами воды и 5,5 объемами концентрированной соляной кислоты. Несколько миллилитров

реактива нагревают до кипения с небольшим количеством твердого тирозина или его раствора; появляется устойчивая зеленая окраска.

Примечание. Гидролиз можно вести с перерывами.

Казеин и тирозин из молока

Казеин — сложный белок молока, относящийся к группе фосфоропротеидов. В молоке содержится в виде легко растворимой кальциевой соли. Осаждение казеина кипячением молока не достигается. Сычужный фермент осаждает его в виде так называемого параказеина (на этом основано производство сыра). Осаждают казеин и кислоты.

Из казеина готовят клей для фанеры и бумаги, гуттаперчу (пластмасса), а в некоторых зарубежных странах — искусственную шерсть (ланиталь, файбролен). Казеин используется и как исходное сырье в производстве некоторых аминокислот.

Сырье и реактивы:

цельное молоко 1 л
уксусная кислота, едкий натр (1-процентный раствор), серная кислота, спирт, эфир, гидрат окиси бария.

Выделение казеина

1 л цельного молока разбавляют 2 л дистиллированной воды; к раствору прибавляют 6 мл уксусной кислоты. Полученную сыворотку отфильтровывают через ткань, хорошо отжимают и промывают 1—2 раза водой (см. примечание 1). Промытую сыворотку, содержащую казеин и жир, растирают в фарфоровой чашке с небольшим объемом 1-процентного едкого натра. Густую кашку нейтрализуют, хорошо перемешивая, раствором едкого натра той же концентрации (индикатор фенолфталеиновая бумажка) и слабо подогревают. Раствор переливают в высокий стакан и оставляют на ночь. Всплывший на поверхность жир отделяют, а раствор отфильтровывают от остатков жира несколько раз через тонкое полотно (пока жидкость не будет лишь слегка мутной).

Фильтрат снова подкисляют уксусной кислотой (6—10 мл); осадок казеина отцеживают, промывают, еще раз растворяют в щелочи и осаждают уксусной кислотой. Полученный таким образом казеин возможно полно отжимают, растирают с небольшим количеством спирта в пасту, отсасывают, промывают спиртом и эфиром; сушат на воздухе или в эксикаторе над серной кислотой. Сухой обезжиренный препарат казеина — белый аморфный порошок.

Выход 20—25 г.

Получение тирозина

В полулитровой круглодонной колбе с обратным шариковым холодильником кипятят 16 часов всю порцию полученного казеина вместе с трехкратным весовым количеством 25-процентной серной кислоты. К окрашенной в темный цвет жидкости прибавляют насыщенный при нагревании раствор гидрата окиси бария — до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Чтобы осадить небольшой избыток ионов бария, пропускают углекислый газ. Отфильтрованный осадок смешивают с 200 мл воды и нагревают до кипения для растворения увлеченного осадком тирозина, снова фильтруют и кипятят с небольшим количеством свежей воды.

Затем BaSO_4 отфильтровывают и промывают до отрицательной реакции Миллона (проба на тирозин). Фильтраты сливают вместе и до тех пор упаривают в фарфоровой чашке, пока не начнут выделяться кристаллы. Охлажденную массу фильтруют, маточный раствор снова упаривают до появления кристаллов тирозина; операцию повторяют 2—3 раза.

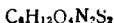
Выпавшие отдельные порции продукта соединяют и перекристаллизовывают из горячей воды, добавляя активный уголь.

Выход *l*-тирозина около 0,8—1 г; т. пл. 314—316° (см. примечание 2).

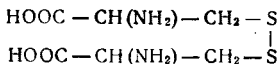
Примечания. 1. Сыворотку и промывные воды собирают и сохраняют для выделения молочного сахара (см. стр. 52).

2. Помимо тирозина, при гидролизе казеина образуются лейцин, глутаминовая кислота, пролин, серин и некоторые другие аминокислоты, остающиеся в маточных растворах.

Цистин из шерсти



Мол. в. 240,31



Цистин содержится во многих белках, из которых получается гидролизом. Однако только кератины дают достаточно высокий выход цистина, поэтому сырьем для его получения служат волосы, шерсть, перья, рог и др.

Сырье и реактивы:

сырая овечья шерсть	200 г
соляная кислота (20-процентная)	400 мл
ацетат натрия	200 г
активный уголь, едкий натр, сульфат меди.	

Сырую овечью шерсть освобождают от механических загрязнений, промывают слегка теплым мыльным раствором, тщательно прополаскивают дистиллированной водой и просушивают.

200 г подготовленной шерсти помещают в двухлитровую круглодонную колбу, заливают 400 мл 20-процентной соляной кислоты и, снабдив колбу обратным холодильником, проводят гидролиз, нагревая смесь 5—6 часов на сетке до равномерного кипения. Процесс считают законченным, когда проба гидролизата покажет отрицательную биуретовую реакцию (см. примечание).

Горячую массу фильтруют, отсасывая, остаток на фильтре промывают дистиллированной водой. В фильтрат, объединенный с промывными водами, добавляют кристаллический ацетат натрия до тех пор, пока проба на минеральную кислоту (по конго) не станет отрицательной. Уксуснокислый раствор оставляют на двое суток в холодильнике для кристаллизации цистина. Выпавшие кристаллы отсасывают. Чтобы очистить сырой цистин от пигментов, его растворяют в возможно малом количестве кипящей 3-процентной соляной кислоты и повторным кипячением с новыми порциями

активного угля полностью обесцвечивают (требуется от 2 до 5 обработок каждый раз с 2 г угля).

Бесцветный или слегка желтоватый раствор фильтруют горячим через складчатый фильтр и добавляют профильтрованный насыщенный раствор ацетата натрия (40—50 г) до отрицательной реакции на конго. По мере охлаждения начинает кристаллизоваться цистин. Через 5—6 часов его отфильтровывают, отсасывая, и дважды промывают горячей водой (для удаления остатков тирозина).

Выход около 5 г; т. пл. 258—161°; $[\alpha]_D^{20}$ — 224° (в 11-процентной соляной кислоте).

Ртутная соль цистина $C_3H_{10}O_4N_2S_2Hg$. Реактив готовят растворением 0,1 г окиси ртути в 0,4 г концентрированной серной кислоты и 2 мл воды. Щелочной раствор цистина подкисляют уксусной кислотой и прибавляют реактив. Выпадает белый осадок ртутной соли цистина.

Примечание. Небольшое количество гидролизата сильно подщелачивают едким натром и добавляют 2—3 капли 1-процентного раствора сульфата меди; появления фиолетовой окраски не должно наблюдаться.

Белковые вещества из гороха

В растениях белки находятся во всех органах, но наиболее богаты ими семена. Иногда содержание так называемых резервных белков достигает 45—55%.

Растительные белки, как и белки животных организмов, отличаются друг от друга по растворимости в воде и в растворах солей. Это позволяет разделять их на фракции.

Семена гороха содержат от 22 до 34% белка. В состав его входит альбумин—легумелин (растворимый в воде белок) и два глобулина—легумин и вицилин (нерастворимые в воде, но растворимые в солевых растворах). В результате кислотного гидролиза белки расщепляются на аминокислоты, причем каждая фракция характеризуется определенным аминокислотным составом (в % к общему весу белка):

Выделение белка	Аргинин	Гистидин	Лизин	Тирозин	Глутаминовая кислота	Аспарагиновая кислота	Аланин
Кукурузный	5,4	2,3	3,0	1,6	13,0	4,2	1,0
Гороховый	11,7	1,7	4,9	2,0	17,0	5,3	2,0
Ячменный	8,9	2,8	5,4	2,4	21,4	5,3	0,5

Сырье и реактивы:

семена гороха 100 г
 хлорид натрия, сульфат аммония, ацетон, спирт,
 эфир, соляная кислота, ацетатный буфер,
 фосфатный буфер.

Семена гороха (см. примечание 1) измельчают и, просеивая через грубое сито, удаляют кожуру. После этого делают тонкий помол и просеивают через шелковое сито (см. примечание 2). Измельчая горох, надо следить за тем, чтобы не было большого разогревания — оно может снизить выход белка.

Выделение белка

50 г гороховой муки экстрагируют в аппарате **Сокслета** эфиром до полного удаления жира. Чтобы из обезжиренной муки эфир, ее рассыпают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги. Затем муку переносят в стакан, заливают 500 мл 10-процентного раствора хлорида натрия, тщательно перемешивают и оставляют на ночь в холодильнике при температуре не выше $+4^{\circ}$. Вытяжку центрифугируют, прозрачный центрифугат насыщают сульфатом аммония и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок белков центрифугируют или отфильтровывают, отсасывая, суспендируют в воде и подвергают диализу для удаления солей и других низкомолекулярных примесей.

Мешочек, в котором проводят диализ, готовят из квадратного тонкого листка целлофана (25×25 см): собирают его по краям вокруг оплавленной стеклянной трубки с чуть расширенным концом и прочно привязывают ниткой.

Мешочек укрепляют в штативе, погружают в сосуд с проточной дистиллированной водой, наполняют приготовленной водной суспензией белка, затем приливают несколько капель хлороформа и толуола (в качестве антисептиков). Диализ проводят до полного удаления сульфат-иона (около 2 суток).

В процессе диализа белки делятся на фракции, причем альбумин переходит в раствор, а глобулины остаются в осадке.

Содержимое мешочка по окончании диализа переносят в пробирки. Центрифугированием отделяют раствор альбумина. Осадок глобулинов промывают (перемешивая) несколько раз растворами спирта возрастающей концентрации (50, 75, 90, 96%), сухим спиртом и, наконец, сухим эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом и парафином и взвешивают (см. примечание 3).

Из прозрачного центрифугата легумелин осаждают ацетоном. Осадок промывают последовательно ацетоном, спиртом, эфиром и сушат в том же вакуум-эксикаторе. Сухой белок взвешивают.

Осаждение легумелина можно осуществить также и кипячением раствора.

Гидролиз белка

0,2 г сухого белка помещают в колбочку емкостью 5 мл с пришлифованным восходящим холодильником (или трубкой), наливают 2 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл воды, следя за тем, чтобы весь белок пропитался кислотой. Колбочку нагревают на горячей бане до растворения белка (перемешивать не надо), а затем проводят гидролиз в течение 24 часов (можно с перерывами) на кипящей солевой бане. Гидролизат осторожно нейтрализуют 20-процентным раствором едкого натра до pH 7 (индикатор универсальный) и анализируют хроматографией на бумаге.

Хроматография гидролизата белка

Полосу хроматографической бумаги шириной 16—20 см и длиной 35—40 см погружают в ванночку

с 0,2-процентным раствором трилона Б (см. примечание 4); при этом удаляются минеральные примеси. Затем хорошо промывают дистиллированной водой, высушивают и пропитывают буферным раствором, состоящим из 72 мл раствора двухзамещенного фосфата натрия (11,9 г Na_2HPO_4 в 1 л воды) и 28 мл однозамещенного фосфата калия (9,1 г KH_2PO_4 в 1 л воды); снова высушивают.

На подготовленную таким образом бумагу наносят по две капли гидролизата белка и 2-процентные растворы аминокислот («свидетели»), входящие в состав белка гороха.

Хроматографируют 15—20 часов по восходящему способу (см. стр. 27) в растворителе, состоящем из *n*-бутилового спирта, воды и уксусной кислоты (соотношение 5:4:1). Хроматограмму просушивают на воздухе, опрыскивают 0,1-процентным раствором нингидрина в воднонасыщенном *n*-бутиловом спирте и выдерживают 15—20 минут в теплом сушильном шкафу. Появляются красно-фиолетовые пятна, по которым вычисляют R_f для аминокислот гидролизата и сопоставляют с R_f свидетелей. На этом основании делают заключение об аминокислотном составе исследуемого белка.

Электрофорез на бумаге

Лист хроматографической бумаги кладут на стеклянную пластинку и вырезают вдоль волокон полосы (28×2,5 см), стараясь не трогать участки полос пальцами. На середину одной полосы микропипеткой наносят белковый гидролизат перпендикулярно к длине, на других — растворы «свидетелей» (по 100 мг чистых аминокислот в 100 мл раствора). Растворы надо нанести так, чтобы по обоим концам от линии нанесения оставались сухими 3 мм.

Влажный след высушивают теплым воздухом от фена. Бумагу равномерно орошают ацетатным буфером с pH 3,8 (200 мл 1 н. раствора ацетата натрия + 170 мл 1 н. соляной кислоты доводят до 1000 мл) (см. примечание 5).

Подготовленные полосы помещают в электрофоретическую камеру с тем же ацетатным буфером и про-

водят электрофорез в течение 17—17,5 часов; напряжение — 270 в.

После разделения электрофорезом полосы бумаги высушивают при 90° в сушильном шкафу. Для окрашивания приготавливают основной раствор нингидрина следующим образом: 1 г перекристаллизованного нингидрина растворяют в 100 мл 96-процентного этилового спирта, прибавляют 1 г тонко растертого кристаллического хлористого олова, раствор перемешивают и отфильтровывают от нерастворившейся соли.

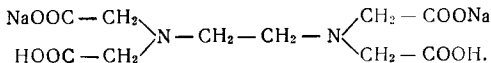
Проявитель наливают в чашку Петри, протягивают через него высушенные электрофореграммы и раскладывают их на чистый лист фильтровальной бумаги (чтобы впитался стекающий раствор проявителя). Затем электрофореграммы в горизонтальном положении нагревают 10 минут до 90° в сушильном шкафу в атмосфере, насыщенной парами воды; фиксируют положение проявившихся пятен. По полученным пятнам идентифицируют аминокислоты.

Примечания. 1. Долго хранящиеся семена содержат мало извлекаемого белка.

2. Белок не способен диффундировать через клеточную стенку; извлекается только из механически вскрытых растительных клеток, поэтому выход его сильно зависит от степени помола.

3. Пользуясь неодинаковой растворимостью глобулинов в растворах сульфата аммония различной концентрации, можно разделить их на леугмин и вицилин (см. Кретович В. Л. и др. Бюхимия, 19, 208, 1954).

4. Трилон Б — кислая натриевая соль этилендиаминететрауксусной кислоты:



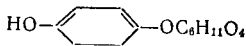
5. Можно рекомендовать и другой способ. Полосы хроматографической бумаги равномерно орошают ацетатным буфером и раскладывают на чистый сухой лист фильтровальной бумаги. На середину этих полос накладывают узенькие бумажные полоски (1,5 × 0,2 см), смоченные соответственно исследуемым раствором гидролизата белка и 1-процентными растворами свистелей. Подготовленные полосы переносят в электрофоретическую камеру.

7. ГЛИКОЗИДЫ И АГЛИКОНЫ

Арбутин из листьев бадаана



Мол. в. 272, 25



Арбутин — глюкозид фенольного типа. В качестве аглюкона в него входит гидрохинон. Содержится арбутин в толокнянке и во многих родах семейства вересковых. Кроме того, хорошим источником для его получения служат листья бадаана (*Bergenia crassifolia*). Арбутин применяется иногда как диуретик; он обладает некоторой бактерицидностью, так как отщепляет свободный гидрохинон при гидролизе.

Сырье и реактивы:

свежие листья бадаана	0,5 кг
спирт	40 мл
эфир	10 мл

Свежие листья бадаана (см. примечание 1) медленно вносят в 1 л кипящей воды. Смесь кипятят полчаса и горячую фильтруют через марлю в большую колбу. Такое извлечение повторяют еще один раз. Объединенный экстракт (около 1,8 л) представляет собой светло-бурый раствор с небольшим количеством мелкого аморфного осадка. Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр.

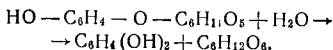
Прозрачный раствор упаривают в небольшом вакууме до 50—60 мл; сироп переливают в фарфоровую чашку и помещают в холодильник. После трехсуточного стояния застывшую массу арбутина растирают пестиком и отсасывают, промывают на фильтре сначала 50 мл смеси спирта с эфиром (4:1), затем охлажденной водой — дважды по 25 мл. Осадок (после 48-часового высушивания в вакуум-экссикаторе над серной кислотой) представляет собой светло-серый кристаллический порошок.

Выход около 12 г. После перекристаллизации из небольшого количества воды получают 10 г чистого (без примеси метиларбутина) продукта с т. пл. 195° (см. примечание 2).

Качественные реакции

1. Водный раствор арбутина с раствором хлорного железа дает синее окрашивание.

2. Небольшое количество арбутина кипятят с 1-процентной серной кислотой 15 минут. Из холодного гидролизата кристаллизуется гидрохинон; т. пл. 170°. Реакция протекает по схеме:



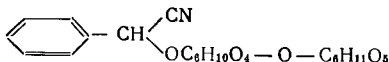
Примечания. 1. Листья бадана можно получить в любом ботаническом саду. Дикорастущий бадан распространен в горных районах Сибири.

2. Для перекристаллизации можно использовать также уксусно-этиловый эфир.

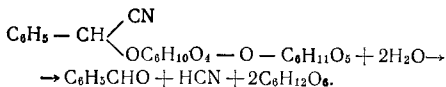
Амигдалин из плодов миндаля



Мол. в. 457,44



Амигдалин относится к цианогенным гликозидам, содержащим связанную синильную кислоту. Агликоном амигдалина является α-нитрил миндальной кислоты, сахарным же остатком — дисахарид — генциобиоза, в которой две молекулы глюкозы связаны между собой в виде 6-глюкозил-β-глюкозида. Под воздействием специфичных энзимов (эмульсина) амигдалин гидролизруется до бензальдегида, синильной кислоты и глюкозы:



Амигдалин встречается во многих растениях. Обычным источником его получения служат косточки плодов: горького миндаля, персика, абрикоса, вишни, сливы, а также кора дикой вишни. Известен синтез амигдалина.

Сырье и реактивы:

плоды горького миндаля или персика . . .	200—300 г
90-процентный спирт	100 мл
эфир	100 мл

Освобожденные от скорлупы ядра косточковых плодов горького миндаля или персика засыпают на 1—2 минуты в кипящую воду. Это дает возможность без затруднения удалить с них оболочку. 100 г ядер измельчают в ступке и обезжиривают обычным способом в аппарате Сокслета (см. примечание). Обезжиренный материал кипятят в 100 мл 90-процентного этилового спирта на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут. Экстракт сливают; повторяют ту же обработку еще раз. Объединенную вытяжку отфильтровывают и упаривают в вакууме до небольшого объема. Добавляют к концентрату равный объем эфира. Почти сразу высаживается кристаллический амигдалин. Осадок промывают эфиром, растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор ставят в эксикатор над сериой кислотой на кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают и высушивают.

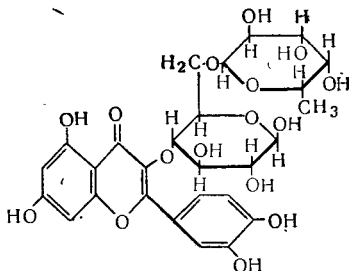
Амигдалин — бесцветные кристаллы горького вкуса. Выход, в зависимости от содержания в исходном материале, 2—4 г; т. пл. 200°.

Примечание. При наличии незначительного количества жира в исходном сырье (шрот, жмых) обезжиривание можно не производить.

Рутин и кверцетин из листьев гречихи

$C_{27}H_{36}O_{16}$

Мол. в. 610, 54



Гликозид рутин содержится во многих растениях. Богаты рутином листья табака, гречихи и особенно цветочные почки софоры японской (до 10%). Это сырье и служит обычно источником промышленного получения рутина.

Рутин обладает активностью витамина *P* (витамина проницаемости), недостаток которого в организме вызывает ломкость и повышенную проницаемость капилляров кровеносных сосудов. При гидролизе в мягких условиях, например рамнодиастазой или 10-процентной уксусной кислотой, рутин расщепляется на агликон флавоноловой природы — кверцетин и редкий дисахарид — рутинозу. При гидролитическом расщеплении рутина минеральными кислотами одновременно расщепляется и дисахарид на *d*-глюкозу и *l*-рамнозу. Свободный кверцетин найден в коре многих растений.

Синтез рутина впервые осуществлен в 1957 г. Н. А. Преображенским с сотрудниками.

Сырье и реактивы:

сухие листья гречихи	20 г
спирт (70-процентный)	150 мл
эфир	20 мл
мегнловый спирт.	

Измельченные листья гречихи (см. примечание 1) 2 часа обрабатывают в аппарате Сокслета 70-процентным этиловым спиртом. Растворитель отгоняют на водяной бане под вакуумом из небольшой колбы почти досуха. Остаток обрабатывают дважды по 10 мл эфира, сливая раствор через вороночку с тампонишкой ваты. Благодаря этому остаток освобождается от смол и жироподобных веществ. После испарения остатков эфира воздушным продуванием (тампонишка также помещают в колбочку) рутин извлекают в два приема кипящей водой по 20—25 мл. Извлечения каждый раз фильтруют. Раствор ставят на кристаллизацию (охлаждение). Выпавшие кристаллы при необходимости можно еще раз перекристаллизовать из метилового спирта.

Выход 0,3—0,4 г.

Из воды кристаллизуется тригидрат рутина состава $C_{27}H_{36}O_{16} \cdot 3H_2O$; т. пл. 192° . Из абсолютного метилового спирта выпадает свободный рутин; т. пл. 198° .

Рутин (ярко-желтые иглы) плохо растворим в воде и ацетоне; не растворим в бензоле, бензине, эфире, хлороформе.

Кверцетин, или 3,5,7,3',4'-пентаоксифлавоон. 0,4 г рутина растворяют в 2 мл спирта, добавляют к раствору 20 мл 1-процентной соляной кислоты; реакцию смесь выдерживают при $35-40^\circ$. После многочасового стояния из гидролизата выпадают кристаллы кверцетина (см. примечание 2). Из воды и разбавленного спирта он кристаллизуется в виде гидрата. Кверцетин легко растворяется в щелочах. Восстанавливает аммиачный раствор нитрата серебра на холоду и раствор Фелинга при нагревании.

Цветные реакции

1. С раствором хлорного железа и рутин и кверцетин дают интенсивное зеленое окрашивание.

2. С концентрированной серной кислотой получается желтое окрашивание с зеленоватой флуоресценцией.

Примечания. 1. Вместо листьев и цветов гречихи можно с успехом использовать цветочные почки сафлора японской.

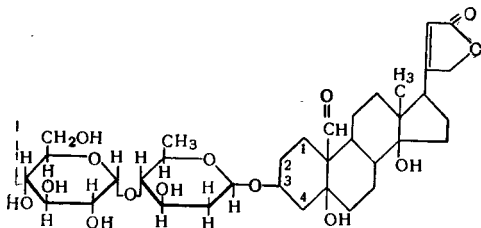
Экстракцию проводят кипящей водой. Рутин выпадает при 18° из профильтрованного раствора. Его отсасывают и перекристаллизовывают из спирта.

2. *d*-Глюкозу и *l*-рамиозу в маточном растворе можно определить методом бумажной хроматографии. В качестве растворителя используют фенол, насыщенный водой и содержащий 1% аммиака. Для проявления хроматограмму опрыскивают смесью растворов равных объемов 0,1 н. AgNO_3 и 5 н. NH_4OH и высушивают 5–10 минут при 105°. Сахара обнаруживаются в виде коричневых пятен. R_f *d*-глюкозы (в данном растворителе) 0,40; R_f *l*-рамиозы 0,59.

Олиторизид из семян джута *

$\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Мол. в. 714,82



Олиторизид — горькое вещество семян джута (*Corchorus olitorius*) — относится к сердечным гликозидам группы дигиталиса — строфанта. При гидролитическом расщеплении дает строфантин и два сахара: *d*-глюкозу и *d*-бонвинозу. Таким образом, олиторизид — это строфантин-3-β-*d*-бонвинозид-β-*d*-глюкозид.

Сырье и реактивы:

семена джута 500 г
спирт 1000 мл
эфир, дихлорэтан, ацетат свинца, сульфат натрия, серная кислота.

Выделение олиторизидов

Тонко размолотые семена джута (см. примечание 1) помещают в делительную воронку и экстрагируют

* Абубакиров Н. К., Масленникова В. А., Горюхиц М. В. ЖОХ, 29, 1235 (1959).

дихлорэтаном (настаивают до полного обезжиривания) (см. примечание 2).

Высушенный от остатка растворителя порошок в той же воронке экстрагируют 80-процентным спиртом при комнатной температуре. Делают 7—8 сливов, выдерживая семена с растворителем каждый раз не менее 2 часов. Объединенный экстракт упаривают под вакуумом при температуре бани 40—45° до образования густого сиропа — приблизительно до 50 мл (см. примечание 3). Сироп переливают в стакан и разбавляют двукратным объемом ацетона.

После осаждения липкой массы светлый экстракт сливают. Густой остаток растирают с 50 мл спирта, дают отстояться, после чего промывной спирт сливают и присоединяют к основному экстракту. Раствор упаривают в тех же условиях до объема 40—50 мл и разбавляют 80 мл воды. Для осаждения балластных веществ к экстракту небольшими порциями добавляют 40-процентный раствор ацетата свинца (проверка на полноту осаждения). Выпавший осадок отделяют и промывают спиртом. Для удаления возможного избытка ионов свинца к отфильтрованному раствору осторожно прибавляют 10-процентный раствор сульфата натрия. Через несколько часов раствор фильтруют и после проверки на полноту осаждения упаривают в вакууме до объема 50 мл. Густую светло-коричневую жидкость переливают в стакан и оставляют в термостате при 35—37° на несколько дней для кристаллизации. Олиторизид выпадает в виде мелких слипшихся кристаллов, которые отделяют и сушат в эксикаторе.

Выход сырого продукта 1,5 г.

Для очистки его растворяют в 4 мл спирта, к раствору добавляют 15 мл воды и оставляют на ночь. Выделившиеся кристаллы фильтруют и растворяют в 2 мл спирта. В раствор приливают 15—20 мл эфира и оставляют на 5—6 часов. Полученный после вторичной кристаллизации олиторизид (выход 0,5 г) после сушки в эксикаторе над хлористым кальцием при комнатной температуре имеет т. пл. 202—204°; $[\alpha]_D^{20} - 4,5^\circ$ (в метиловом спирте).

Гидролиз олиторизида до строфантидина

0,5 г олиторизида растворяют в 2 мл спирта, к раствору добавляют 25 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, после чего реакционную смесь выдерживают при температуре 35—40°. Через сутки в колбочке выпадает строфантин в виде длинных призм, собранных в пучки. Его отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды (до нейтральной реакции), сушат в эксикаторе над хлористым кальцием и перекристаллизовывают из спирта.

Выход 0,25 г. Высушенный в вакууме при 105° строфантин имеет т. пл. 156—157°; $[\alpha]_D^{20} +40^\circ$ (в метиловом спирте). Многократной перекристаллизацией температура плавления строфантина может быть доведена до 176—178°.

Примечания. 1. Ядовитые для скота и птицы семена джута накапливаются на джутовых фабриках, в колхозах и совхозах, выращивающих это растение, и представляют собой доступное сырье для получения сердечных гликозидов.

2. Растворитель после регенерации перегонкой используется для повторной экстракции.

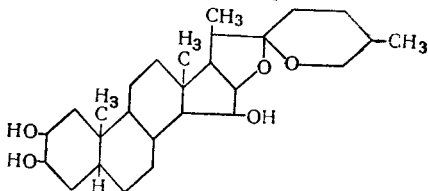
3. Отогнанный спирт, после доведения до требуемой концентрации (по спиртометру), используется для последующих экстракций.

Дигитонин из наперстянки

$C_{55}H_{90}O_{20}$

Мол. в. 1215, 33

Дигитонин относится к группе стероидных сапонинов — соединений гликозидного характера. Распространен в растениях. В воде при взбалтывании сапонины подобно мылу дают пену, в связи с чем и получили название (sapo — мыло). Дигитонин содержится вместе с сердечными гликозидами (дигитоксин и др.) в листьях различных видов дигиталиса (наперстянки), но не является сердечным ядом; его ядовитость обусловлена гемолитическим действием на кровь. В результате гидролиза дигитонина образуются сапонин — дигитогенин (см. формулу), а также две молекулы галактозы и две молекулы глюкозы.



Сырье и реактивы:

листья наперстянки	300 г
спирт	800 мл
хлороформ	250 мл
активный уголь.	

Воздушно-сухие листья наперстянки (см. примечание 1) помещают в большую широкогорлую колбу и заливают 2 л горячей воды. Колбу помещают на водяную баню. Смесь выдерживают 2 часа при 80°, взбалтывая ее время от времени. После этого листья отжимают на большой воронке Бюхнера (без фильтра), промывают водой, еще раз плотно отжимают, раскладывают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе (см. примечание 2).

Водный экстракт, содержащий сердечные гликозиды, в данном случае не используют.

Высушенные листья измельчают, переносят в полуторалитровую колбу и заливают 500 мл спирта. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 2 часов. Спиртовой экстракт отделяют от остатка фильтрованием и повторяют обработку спиртом, взятом в количестве 300 мл. К объединенному экстракту добавляют 150 мл хлороформа, 20 г активного угля и продолжают нагревание 10 минут. Затем охлаждают и фильтруют.

Просветленный фильтрат концентрируют в вакууме до объема 80—100 мл и ставят в холодильник на кристаллизацию. Выпавший осадок дигитонина отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, растворяют в минимальном количестве 85-процентного спирта и вновь ставят на холод для кристаллизации. Выпав-

шие бесцветные кристаллы дигитонина снова отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе.

Выход сырого продукта около 0,8 г, после перекристаллизации — 0,3 г; т. пл. 235° (с разложением); $[\alpha]_D^{20}$ — 54,3° (в метиловом спирте).

Образует нерастворимое соединение с холестерином. Применяется для открытия последнего в маслах (см. примечание 3).

Примечания. 1. Наперстянка (*Digitalis purpurea*) возделывается в южных районах Советского Союза и используется для производства важных лекарственных средств — сердечных препаратов.

Листья наперстянки для описываемого опыта могут быть получены через учреждения треста «Лектехсырье». Для выделения дигитонина можно использовать и отходы химфармзаводов, остающиеся после выделения из наперстянки сердечногоактивных компонентов.

2. Для ускорения сушки рекомендуется пользоваться вентилятором или феном.

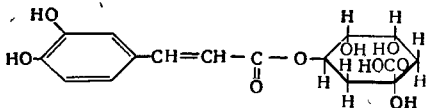
3. Эта реакция служит для распознавания природы жиров и масел: только жиры животного происхождения содержат в своем составе холестерин. В растительных маслах находятся фитостерины, не образующие соединения с дигитонином.

8. ПОЛИФЕНОЛЫ

Хлорогеновая кислота из эвкоммии

$C_{16}H_{18}O_9$

Мол. в. 179,23



Хлорогеновая кислота — депсид, в котором гидроксил, стоящий у третьего углеродного атома хиной кислоты, этерифицирован кофейной кислотой. Часто встречается в растениях. В бобах кофе, например, ее содержится до 7%. Выполняет важную роль в ферментативных окислительных процессах растительных клеток.

Для препаративного получения хлорогеновой кислоты обычно используют зерна кофе, но недавно установлено, что листья эвкоммии могут служить

также хорошим источником для выделения этой кислоты*.

Сырье и реактивы:

сухие листья эвкоммии 20 г
хлороформ, эфир.

Измельченные листья эвкоммии (см. примечание 1) предварительно экстрагируют хлороформом (для удаления гутты и других экстрактивных веществ) и высушивают. Заливают их 10 мл 25-процентной серной кислоты и оставляют на ночь (см. примечание 2). После отсасывания, промывания и высушивания остаток экстрагируют 20 часов в аппарате Сокслета абсолютным эфиром.

В экстракт постепенно переходят все содержащиеся в листьях эвкоммии органические кислоты, в том числе и хлорогеновая кислота. Эта кислота плохо растворяется в эфире и из эфирного раствора либо выпадает в виде кристаллического продукта, либо отделяется в виде масла. В первом случае кристаллы отфильтровывают и кристаллизуют несколько раз из воды. Маслообразный продукт следует очистить обычным способом через свинцовые соли. С ацетатом свинца хлорогеновая кислота осаждается нацело и освобождается при обработке сероводородом.

Хлорогеновая кислота — бесцветный кристаллический порошок; т. пл. 208°; $[\alpha]_D^{20} - 31,1^\circ$ (в воде). Легко растворима в воде и спирте, трудно — в эфире, не растворима в хлороформе. При омылении дает кофейную и хинную кислоты.

Примечания. 1. Эвкоммия произрастает в южных районах Советского Союза. Листья ее в количестве, необходимом для данной работы, могут быть получены в любом ботаническом саду. Желательно использовать листья осеннего сбора, которые отличаются более высоким содержанием хлорогеновой кислоты.

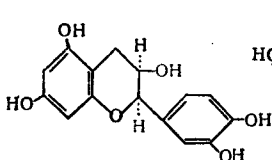
2. Листья эвкоммии содержат много флавоновых веществ в виде гликозидов, которые гидролизуются серной кислотой и не переходят в эфир. Незначительное количество дубильных веществ при кислотной обработке в основном переходит в нерастворимые продукты уплотнения — флобафены — и тоже не извлекается эфиром.

* Гусева А. Ф. ДАН СССР, 94, 1137 (1954).

Катехины из чая



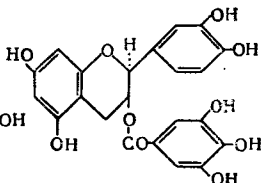
Мол. в. 290,28



l-эпикатехин



Мол. в. 430,38



l-эпикатехингаллат

Дубильные вещества чая представляют собой смесь нескольких катехинов и их галловых эфиров. Главные компоненты смеси: *l*-эпикатехин, *l*-галлокатехин, их эфиры с галловой кислотой. Например, таниды из листьев цейлонского чая содержат *l*-эпикатехин (6,5%), галлокатехин (24,2%), эпикатехингаллат (9%), галлокатехингаллат (49%). Самих же танидов в зеленом чайном листе — 22—24%, в черном чае — 14—17% от веса сухих веществ.

Катехины чая — негидролизующиеся дубильные вещества. От нагревания с разбавленными кислотами они превращаются в нерастворимые продукты уплотнения, так называемые флобафены. Обладают *P*-витаминным характером, т. е. являются капилляроукрепляющими препаратами и вместе с тем способствуют накоплению аскорбиновой кислоты в организме.

Сырье и реактивы:

зеленый чай	100 г
этилацетат	60 мл
ацетат свинца, растворы хлорного железа, ва- илилина, серной кислоты.	

Неферментированный чай загружают в коническую колбу (500 мл), заливают 300 мл горячей воды и нагревают 1 час на кипящей водяной бане. Раствор отфильтровывают через полотняный фильтр на фарфо-

ровой воронке, а остаток обрабатывают повторно водой. К объединенному экстракту добавляют ацетат свинца до полного осаждения таната свинца. Темный осадок отфильтровывают, промывают водой обрабатывают 1-процентным раствором серной кислоты до явно кислой реакции.

Сульфат свинца отфильтровывают, раствор промывают три раза этилацетатом (порциями по 20 мл). Этилацетат отгоняют на водяной бане; остаток высушивают. Полученный танин измельчают в порошок и взвешивают.

Выход 3—4 г.

Танин из зеленого чая представляет собой аморфный порошок, легко растворимый в воде и спирте.

Качественные реакции

Часть танина растворяют в воде, раствор разливают в три пробирки и проводят качественные реакции, доказывающие его принадлежность к дубильным веществам катехникового ряда.

1. С водным раствором хлорного железа—зелено-черное окрашивание.

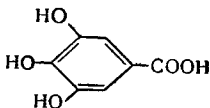
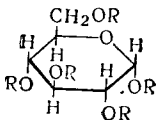
2. С раствором ванилина в соляной кислоте — малиновое окрашивание.

3. Нагревание пробы с каплей концентрированной соляной кислоты — красный осадок флобафена.

Танин и галловая кислота из скумпии



Мол. в. 170,05



танин

галловая кислота

R—остатки галловой,
М-дигалловой кислот
или водород

Танин скумпии — смесь соединений, в которых глюкоза частично или полностью этерифицирована галловой и м-дигалловой кислотами. Танин встречается в растениях часто, но получают его лишь из галлов (дуба, фисташки), а также из листьев скумпии или сумаха, где он содержится в значительных количествах. Гидролизуется танин только на глюкозу и галловую кислоту. Применяется в медицине, текстильной промышленности (как протрава) и виноделии.

Галловая кислота используется как реактив, а также в производстве пирогаллола и некоторых красителей.

Сырье и реактивы:

листья скумпии	100 г
бутилацетат	150 мл
н-бутиловый спирт	50 мл
эфир, серная кислота, поваренная соль, прока- ленный сульфат натрия.	

Получение танина

Сухие измельченные листья скумпии (см. примечание) помещают в коническую колбу, заливают водой и нагревают 2 часа на водяной бане, поддерживая температуру 60°. Экстракт сливают, а листья опять замачивают водой. После трехкратной обработки собирается около 500 мл водного раствора. Его переиосят в длительную воронку, растворяют в нем 30 г поваренной соли и экстрагируют танин сначала 100 мл, а потом 50 мл смеси бутилацетата и бутилового спирта (3:1).

Экстракт танина в органических растворителях с равным объемом дистиллированной воды переливают в колбу Вюрца (емкостью — 500 мл). К ней присоединяют нисходящий холодильник, соединенный в свою очередь алонжем с колбой Бунзена (см. рис. 23, стр. 68). Через тубус этой колбы в приборе создают вакуум от водоструйного насоса, а через капиллярную трубку, доходящую до дна колбы Вюрца, пропускают углекислый газ (из газометра или аппарата Киппа). Растворители отгоняют на кипящей водяной бане. С парами воды они отгоняются быстро, так что за это время в атмосфере углекислого газа танин не окисляется.

Вязкую массу переносят в фарфоровую чашку и ставят в вакуум-эксикатор. Высушенный танин измельчают в ступке.

Выход 10—15 г.

Танин — светло-серый порошок вяжущего вкуса; растворим в воде.

Получение галловой кислоты

4 г танина и 40 мл 50-процентной серной кислоты нагревают на кипящей водяной бане 10 часов. Остывший гидролизат переносят в делительную воронку и экстрагируют 3—4 раза небольшими порциями эфира. Эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия и эфир отгоняют. Остаток перекристаллизовывают из воды.

Выход галловой кислоты 1,2 г. Кристаллизуется с одной молекулой воды; т. пл. 253°.

Качественные реакции

1. К раствору галловой кислоты прибавляют несколько капель раствора хлорного железа. Появляется темно-синее окрашивание. Эта реакция позволяет открыть галловую кислоту в разбавлении 1:1000000.

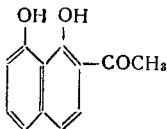
2. От нагревания крупинки галловой кислоты с 1 мл концентрированной серной кислоты появляется рубиновое окрашивание.

Примечание. Скупия произрастает в Молдавии, на Черноморском побережье, на Кавказе и в Средней Азии.

1,8-Диокси-2-ацетилнафталин из коры крушины



Мол. в. 204,11



Найденные в растениях соединения ряда нафталлина не отличаются многообразием строения. Наиболее часто встречаются в форме глюкозидов различные **нафтолы** — биогенетические предшественники **нафтохинонов** (юглон в зеленой кожуре грецкого ореха и др.).

В коре ломкой крушины (*Rhamnus frangula*), применяемой как слабительное, содержится в виде глюкозида 1,8-диокси-2-ацетил-нафталин.

Сырье и реактивы:

кора крушины	100 г
серная кислота (5-процентная)	150 мл
петролейный эфир, цинковая пыль, безводный хлорид цинка.	

Перемолотую кору крушины замачивают в литровой колбе 150 мл 5-процентной серной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют на несколько дней. Затем помещают колбу в горячую водяную баню, подключают к парообразователю и перегоняют 8—10 часов с перегретым водяным паром. Конденсат (3—4 л) охлаждают на льду, сливают большую часть воды с желтого осадка 1,8-диокси-2-ацетилнафталина. Последний отфильтровывают, отсасывая через небольшую воронку с плотным стеклянным фильтром.

Выход около 0,3 г.

Продукт не имеет четко выраженной температуры плавления. Чтобы очистить от примесей, его перекристаллизовывают из петролейного эфира и возгоняют.

1,8-Диокси-2-ацетилнафталин — золотисто-желтые иглы; т. пл. 102—103°. Т. пл. диацетата 147°, семикарбазона 233°.

0,3 г 1,8-диокси-2-ацетилнафталина нагревают до 300° с 0,3 г цинковой пыли, 1,5 г безводного хлорида цинка и 0,3 г поваренной соли в тугоплавкой пробирке. Образуется сублимат нафталлина.

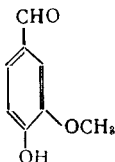
Примечание. Кору крушины приобретают в аптеке.

9. ВЕЩЕСТВА РАЗНЫХ КЛАССОВ

Ванилин из лигнина

$C_8H_8O_3$

Мол. в. 152,15



Ванилин (4-окси-3-метоксибензальдегид) содержится в плодах ванили (до 3%). В настоящее время он получается синтетически (например, из эвгеиола) или окислением лигнина. Применяется в кондитерском и парфюмерном производстве, а также как исходный материал для приготовления некоторых лекарственных препаратов (фтивазида и папаверина).

Сырье и реактивы:

подсолнечная лузга	50 г
серная кислота (72-процентная)	60 мл
нитробензол	40 мл
едкий натр	24 г
бисульфит натрия (насыщенный раствор), спирт, бензол.	

Выделение лигнина

Измельченную подсолнечную лузгу (см. примечание 1) настаивают в смеси спирта и бензола (1:1) в течение суток для удаления жирно-восковых примесей (см. примечание 2). Раствор отделяют на фильтре, слабо отсасывая, и промывают небольшим количеством чистого растворителя. Высушенный на воздухе остаток переносят в коническую колбу, заливают 50 мл 72-процентной серной кислоты и оставляют стоять 48 часов. Затем в колбу наливают 400 мл воды и кипятят около часа для завершения гидролиза полисахаридов. После охлаждения осадок лигнина отсасывают

на фарфоровой воронке, промывают большим количеством воды и высушивают в сушильном шкафу.

Выход около 15 г.

Лигнин — порошок бурого цвета.

Окисление лигнина

10 г лигнина загружают в автоклав из нержавеющей стали, добавляют 300 мл 2 н. раствора едкого натра и 40 мл нитробензола. Автоклав нагревают 3 часа, поддерживая температуру 170°.

После охлаждения, содержимое автоклава переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до половины объема. Раствор ванилата натрия отфильтровывают от примесей и нейтрализуют слегка разбавленной серной кислотой pH 4,5—5 (бумажка с универсальным индикатором). Чтобы отделить коллоидные примеси, способствующие образованию эмульсии, нейтрализованный раствор центрифугируют (или отстаивают 10—12 часов). Проводят извлечение бензолом. Для этого в колбу наливают 25 мл бензола, присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане. Слегка охлажденную смесь переносят в делительную воронку и после встряхивания и отслаивания нижний водный слой сливают. Этот слой повторно обрабатывают бензолом.

Объединенную после трех обработок бензольную вытяжку отгоняют досуха (под конец в вакууме от водоструйного насоса), а остаток, содержащий загрязненный ванилин, смешивают с насыщенным раствором бисульфита натрия. Ванилин дает хорошо растворимое в воде бисульфитное соединение; смолообразные примеси отделяют центрифугированием. Далее раствор подкисляют 10-процентной серной кислотой и удаляют сернистый газ продуванием воздуха. Ванилин выпадает в осадок, который после подсушивания перегоняют в воротничковой колбочке при 13 мм (т. кип. 163—166°).

Чтобы окончательно очистить ванилин, его растворяют в минимальном количестве воды, нагревая до 50°. По охлаждении выпадают кристаллы.

Выход около 1 г, или 10% от взятого лигнина; т. пл. 82°.

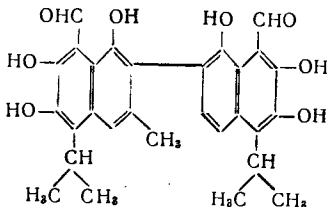
Примечания. 1. Вместо подсолнечной лузги можно взять древесные опилки.

2. Отделение от жиро-восковых примесей ускоряют нагреванием смеси в приборе с обратным холодильником.

Госсипол из хлопчатника

$C_{30}H_{30}O_8$

Мол. в. 518,57



Госсипол, или 2,2-бис-1,6,7-триоксн-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил, — один из главных пигментов хлопчатника (*Gossipium*). Он известен в трех таутомерных формах. Как многофункциональное соединение проявляет высокую реакционную способность. Обладает свойствами антиоксиданта. Щелочные растворы госсипола поглощают свободный кислород воздуха. Ядовит.

Содержится госсипол (в среднем 1%) в ядрах семян и других частях хлопчатника. В процессе производства хлопкового масла он превращается в вещества неядовитые, но глубоко окрашенные, затрудняющие рафинацию масла.

В настоящее время за рубежом госсипол нашел применение для получения полимерных материалов, преимущественно лаков.

Сырье и реактивы:

кора корней хлопчатника	250 г
эфир	1 л
ледяная уксусная кислота	25 мл

• **петролейный эфир, гидросульфит натрия, пирдин, спирт, анилин, хлористоводородный гидроксиланн.**

Выделение госсипола в виде госсиполацетата (см. примечание 1)

Грубоизмельченную воздушно-сухую кору корней хлопчатника (см. примечание 2) перколируют на холоду 1 л эфира, освобожденного от перекиси (см. примечание 3). Эфирный экстракт концентрируют в небольшом разряжении до 40—50 мл. Добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты, хорошо перемешивают и, не закрывая колбочки, оставляют в холодильнике для кристаллизации. При медленном испарении эфира выпадает госсиполацетат. Первую порцию зеленовато-желтых кристаллов отфильтровывают на стеклянном фильтре и промывают 10 мл смеси эфира и уксусной кислоты (3:1).

Фильтрат и промывную смесь объединяют и оставляют в стакане при комнатной температуре, пока не испарится половина объема. В это время выделяется вторая порция кристаллов госсиполацетата. Соединив вместе полученные осадки, их растворяют в 50 мл эфира, добавляют 5 мл уксусной кислоты и оставляют на сутки. Выпадает чистый госсиполацетат.

Выход около 3 г.

Получение свободного госсипола

3 г госсиполацетата растворяют на холоду в 50 мл бесперекисного эфира и выливают в коническую колбочку, содержащую равный объем 0,4-процентного водного раствора гидросульфита натрия. Эфир отгоняют (температура бани около 60°) под умеренным вакуумом. По мере испарения эфира на поверхности воды образуется свободный госсипол в виде корочки. Для полноты гидролиза госсиполацетата эту операцию повторяют еще раз, т. е. отфильтрованный осадок снова растворяют в эфире, добавляют равный объем

воды, эфир отгоняют. Полученный таким образом госсипол высушивают на воздухе.

Выход около 2 г.

Чтобы очистить продукт окончательно, всю порцию госсипола растворяют в 25 мл эфира и добавляют петролейный эфир (до помутнения). Смесь оставляют на кристаллизацию. Кристаллический госсипол — канареечно-желтый порошок. Его отфильтровывают и сохраняют в пробирке из темного стекла.

Выход 1—1,2 г; т. пл. 180—181°.

Госсипол растворим в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе, пиридине и не растворим в воде.

Качественная реакция. Кристаллик госсипола с каплей концентрированной серной кислоты на часовом стекле дает пурпурно-красное окрашивание.

Дианилиногоссипол $C_{30}H_{30}O_6(NHC_6H_5)_2$. Конденсация госсипола с анилином происходит по обеим альдегидным группам. Небольшое количество госсипола (на кончике шпателя), нагревая, растворяют в 2—3 мл анилина. Через некоторое время выпадает осадок. Его отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из анилина. Т. пл. 302—303°.

Диоксим $C_{30}H_{32}O_8N_2$. Госсипол (0,5 г), 1 г хлористоводородного гидроксилamina, 5 мл пиридина и 5 мл абсолютного спирта нагревают 1 час в маленькой колбочке с обратным холодильником на водяной бане. Растворитель упаривают под тягой, к остатку прибавляют спирт. Выпадают кристаллы; их отделяют и перекристаллизовывают из спирта. Т. пл. 312°.

Примечания. 1. Госсиполацетат — молекулярное соединение состава $C_{30}H_{30}O_8 \cdot CH_3COOH$, легко гидролизуемое горячей водой.

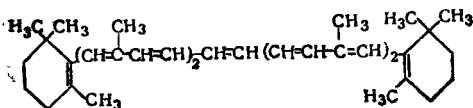
2. В коре корней хлопчатника содержится больше госсипола, чем в других частях растения. Отсутствие в ней жира облегчает выделение и очистку госсипола.

3. Для открытия перекисей растворяют кристаллик бихромата натрия в 1 мл воды, добавляют каплю разбавленной серной кислоты, 2 мл эфира и встряхивают. Синее окрашивание эфирного слоя (перхромат) указывает на присутствие в нем перекисей. Чтобы удалить перекиси, эфир встряхивают с 5-процентным раствором сернокислого (закисного) железа, подкисленного серной кислотой. После промывки водой такой эфир пригоден к экстракции.

Кристаллический каротин из моркови*

 $C_{40}H_{56}$

Мол. в. 536,89



Каротин, встречающийся в природе в виде трех изомеров (α , β и γ), является провитамином А. Он совершенно необходим для нормальной жизнедеятельности организмов животных и человека. Вырабатывается каротин на заводах витаминной промышленности.

Сырье и реактивы:

морковь	5 кг
едкий натр	10 г
четырёххлористый углерод	400 мл
кисельгур	30 г
петролейный эфир	200 мл
метиловый спирт	500 мл
хлороформ	400 мл
окись магния	20 г

Получение коагулята

Хорошо вымытую свежую морковь пропускают через мясорубку. Мезгу частями переносят на кусок хлопчатобумажной ткани и из каждой порции отжимают сок руками. Отжатую мезгу помещают в кастрюлю, добавляют туда 1 л воды и 40 минут интенсивно перемешивают механической мешалкой. После этого процеживают раствор и снова отжимают сок. Объединив обе порции сока и раствор, проводят термическую коагуляцию белковых веществ (см. примечание 1). Для этого колбу с соком нагревают на водяной бане, слабо помешивая, и выдерживают некоторое время при 60—70° (см. примечание 2).

Нагретому соку дают медленно отстояться. По достижении комнатной температуры он быстро рас-

* Свнзук А. А., Савниов Б. Г. Технология и применение витамина А и каротина. Пищепромизд, 1956.

сливается. Главная масса белка оседает на дно колбы, меньшая часть сосредоточивается на поверхности жидкости. Прозрачный раствор между этими слоями осторожно сифонируют с помощью изогнутой стеклянной трубочки, регулируя ее уровень так, чтобы можно было слить максимальное количество жидкости. Остальное центрифугируют (см. примечание 3).

Выход влажного коагулята 300—400 г.

Получение кристаллического каротина

Свежеосажденный коагулят (см. выше) переносят в большую длительную воронку, хорошо взбалтывают с 10 г порошкообразного едкого натра и 100 мл четыреххлористого углерода (см. примечание 4). Экстрагирование проводят 4 раза. Объединенный раствор промывают небольшим количеством дистиллированной воды от примесей белков и щелочи, отгоняют под вакуумом в токе инертного газа при 30—40°.

В колбу с теплым маслообразным остатком прибавляют небольшими порциями 30 г отмученного и хорошо просушенного при 100° кизельгура. Колбу встряхивают около часа, пока масса не перестанет прилипать к стенкам. Чтобы удалить из адсорбата **неомыляемые жироподобные примеси**, его переносят в воронку на стеклянный фильтр № 2 и перемешивают с порцией петролейного эфира (т. кип. 50—60°).

Фильтрование проводят не под вакуумом, а под небольшим давлением инертного газа. Для этого воронку закрывают пробкой, в которую вставлена трубка. Трубку соединяют с камерой футбольного мяча (или кислородной подушкой), заполненной углекислым газом или азотом. Адсорбат промывают дважды. Осадок переносят в колбу с пришлифованным обратным холодильником, заливают 150 мл метилового спирта и кипятят 2—3 минуты. Горячую смесь фильтруют через тот же фильтр, но уже применяя отсасывание. Такой промывкой, повторяющейся дважды, удаляют **стериины**.

Снимают каротины с адсорбента несколькими порциями хлороформа прямо на воронке. Для этого перед отсасыванием очередной части раствора осадок тща-

тельно перемешивают с каждым новым количеством растворителя.

Хлороформ отгоняют под вакуумом при 30° досуха. Остаток снова растворяют, нагревая в 10 мл хлороформа. К раствору быстро добавляют 200 мл кипящего метилового спирта. Выпавшие кристаллы каротина тут же отфильтровывают на стеклянном фильтре № 2, промывают горячим метиловым спиртом, вновь растворяют в 10 мл хлороформа и осаждают 200 мл кипящего метилового спирта. Полученный кристаллический каротин высушивают в вакуум-эксикаторе.

Выход 0,3—0,4 г (см. примечание 5).

Чистый β -каротин — кристаллы темно-красного цвета с фиолетовым оттенком и металлическим блеском; т. пл. 176—177°.

Для идентификации α -, β - и γ -каротинов целесообразно провести качественное хроматографирование.

Немного каротина (0,05 г) растворяют в минимальном количестве петролейного эфира и хроматографируют на небольшой колонке. Колонку заполняют окисью магния, активированной нагреванием при 100°.

После промывания тем же растворителем на колонке выявляются три характерные зоны (рис. 31). Отсутствие других окрашенных зон свидетельствует о достаточной чистоте полученного препарата.



Рис. 31. Хроматограмма каротинов

Примечания. 1. Во время коагуляции практически весь каротин, имеющийся в соке, адсорбируется на выпавших в осадок веществах и может быть таким путем сконцентрирован.

2. Нагревание выше 70° вызывает побурение белковой массы и сопровождается значительной потерей каротина.

3. Применение фильтров разных систем в данном случае себя не оправдывает, так как вязкая белковая масса забивает все поры фильтра.

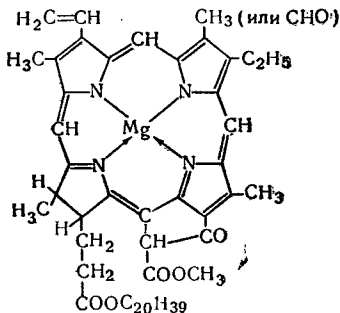
4. Липонная фракция белкового коагулята в последующей экстракции загрязняет каротин и затрудняет его кристаллизацию. Поэтому проводится щелочное омыление. Если совместить омыление с экстракцией, то соли жирных кислот прочно адсорбируются белком и не образуют стойкой эмульсии.

5. Чтобы выход был больше, все операции по очистке каротина необходимо вести в условиях, по возможности исключающих влияние света и воздуха.

Хлорофилл из листьев крапивы

$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$
хлорофилл *a*
Мол. в. 893,49

$C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$
хлорофилл *b**
Мол. в. 907,47



Хлорофилл — зеленый пигмент всех высших растений и водорослей. Содержание его в листьях колеблется от 0,5 до 1,2% (на сухой вес). Хлорофилл имеет исключительно важное биологическое значение как катализатор.

В растениях всегда находится смесь двух модификаций: сине-зеленый хлорофилл *a* и светло-зеленый — *b* (примерное соотношение 3 : 1). Хлорофиллу обычно сопутствуют желтые пигменты растений — ксантофилл и каротин.

Хлорофилл в сравнительно небольших количествах выделяют из растений. Применяют его как дезодорант и для получения фитола. Последний используют в синтезе витаминов *E* и *K*.

В 1959 году хлорофилл был синтезирован.

* В хлорофилле *b* метильная группа заменена альдегидной.

Разделение пигментов на колонке

Сырье и реактивы:

сухие листья крапивы	1 г
петролейный эфир (т. кип. 60—80°)	150 мл
бензол	40 мл
метиловый спирт	30 мл
окись алюминия для хроматографии	8 г
карбонат кальция	5,3 г
сахарная пудра	7 г
эфир	50 мл
н-бутиловый спирт.	

Листья крапивы высушивают в темноте при 4 (см. примечание 1). Затем их измельчают и заливают 130 мл смеси петролейного эфира, бензола и метилового спирта (9:1:3). После часового настаивания экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, переливают в делительную воронку и промывают несколько раз водой (удаление метилового спирта). Во избежание образования эмульсии не следует воронку сильно встряхивать. Высушенный сульфатом натрия раствор концентрируют на водяной бане до небольшого объема. Остаток хроматографируют на колонке (длина 25—30 см, диаметр 1,5 см), для заполнения которой подготавливают три адсорбента: 1) окись алюминия 2-й степени активности (см. стр. 15); 2) карбонат кальция, высушенный при 100° и просеянный через сито 80—100 меш.; 3) сахарную пудру, высушенную и просеянную через то же сито.

В колонку, залитую петролейным эфиром, насыпают 8 г окиси алюминия, 5,3 г карбоната кальция и 7 г сахарозы. Между слоями адсорбентов помещают кружочки фильтровальной бумаги (см. примечание 2).

Сконцентрированный экстракт пигментов переносят в колонку и проявляют смесью петролейного эфира и бензола (4:1). Если жидкость из колонки через открытый кран стекает слишком медленно, применяют давление. Для этого колонку закрывают пробкой, в которую вставлен отрезок стеклянной трубочки. Трубочку соединяют длинным резиновым шлангом с надутой камерой футбольного мяча. Положив на камеру соответствующий груз, создают в колонке слегка повышенное давление.

Проявление заканчивают после того, как на хроматограмме четко выявятся четыре окрашенных зоны:

- оливково-зеленая на сахарозе — хлорофилл *б*;
- голубовато-зеленая на сахарозе или на карбонате кальция — хлорофилл *а*;
- желтая на карбонате кальция — ксантофилл;
- оранжевая на окиси алюминия — каротин.

Когда растворитель перестанет стекать через полностью открытый кран, колонку снимают со штатива и давлением воздуха снизу выталкивают столбик адсорбентов на чистый лист бумаги или на стекло. Окрашенные зоны отбирают шпателем и после высушивания на воздухе переносят в колбочки для экстракции эфиром, содержащим 2% *n*-бутилового спирта. Профильтрованные растворы исследуют на визуальном спектрофотометре (или на спектрофотометре СФ-4) и отмечают максимумы поглощения различных фракций.

Хлорофилл характеризуется следующими главными максимумами поглощения (в эфире):

- хлорофилл *а* — 660 и 427 мкм;
- хлорофилл *б* — 642 и 452 мкм;
- β -каротин и ксантофилл — 449 мкм.

Получение суммы хлорофиллов

Сырье и реактивы:

сухие листья крапивы	100 г
ацетон (80-процентный)	100 мл
метиловый спирт (85-процентный)	100 мл
петролейный эфир	100 мл

Свежие листья крапивы высушивают в темноте при температуре не выше 50° и измельчают в тонкий порошок. 100 г полученного материала помещают в высокую воронку со стеклянным фильтром и заливают петролейным эфиром (для удаления каротина). После непродолжительного настаивания раствор отсасывают под вакуумом от водоструйного насоса. Отключив вакуум, порошок снова заливают растворителем, настаивают несколько минут и отсасывают раствор.

Промывание повторяют несколько раз до тех пор, пока стекающий растворитель станет лишь слабо окрашенным (см. примечание 3). Затем порошок высушивают просасыванием воздуха. Отключив вакуум, заливают 80-процентный ацетон. После 15–20-минутного настаивания экстракт отсасывают. Такую обработку повторяют до полного извлечения пигментов (5–6 раз).

Ярко окрашенный ацетоновый экстракт переносят в делительную воронку, добавляют равный объем петролейного эфира и столько воды, чтобы наступило четкое расслаивание жидкостей (см. примечание 4).

Во время разбавления ацетона водой хлорофилл переходит в петролейный эфир. Слабо окрашенный водно-ацетоновый слой сливают и продолжают промывание водой до полного удаления ацетона. Верхний слой мутнеет от выделяющегося ксантофилла. Последний удаляют многократным промыванием 85-процентным метиловым спиртом.

Оставшийся в воронке петролейный эфир осторожно промывают водой до тех пор, пока не исчезнет флуоресценция и не станет выпадать сумма хлорофиллов. Суспензию после тщательного отделения от воды переносят в холодильник. Когда осядет синезеленый порошок, растворитель отделяют сначала декантацией, а затем фильтрованием через маленький фильтр (отсасывание).

Для очистки хлорофилл растворяют в минимальном количестве эфира и осаждают петролейным эфиром.

Выход около 0,5 г.

Примечания. 1. Сырьем могут служить свежесорванные листья различных растений.

2. Под кружками бумаги и в адсорбентах не должно оставаться пузырьков воздуха. Чтобы этого не было, адсорбенты нужно постоянно держать под слоем петролейного эфира. Сливаемый при заполнении колонки петролейный эфир используют как чистый растворитель. (Общие приемы заполнения колонок см. стр. 24).

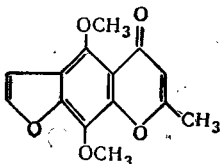
3. Из раствора, содержащего каротины, петролейный эфир отгоняют на водяной бане и используют в дальнейших операциях.

4. Во избежание образования эмульсии следует ограничиться лишь осторожным перемешиванием жидкостей. Это нужно делать и в последующих операциях (отмывание водой ацетона и метилового спирта).

Келлин из плодов амми*

$C_{14}H_{12}O_5$

Мол. в. 260,25



Келлин (2-метил-5, 8-диметокси-6, 7-фуранохромон)— новое спазмолитическое средство, применяемое, главным образом, для лечения недостаточности коронарного кровообращения, бронхиальной астмы и коклюша. Добывается из плодов травянистого растения — зубной амми (*Ammi visnaga*, сем. зонтичных), культивируемой в СССР на значительных площадях. Наряду с келлином в плодах амми есть и другие производные фуранохромона: виснагин, келлоглюкозид, келлинол и аммиол.

Келлин получен и синтетически.

Сырье и реактивы:

плоды зубной амми	100 г
хлороформ или дихлорэтан	300 мл
петролейный эфир, спирт.	

Неизмельченные плоды амми замачивают в колбе или стакане 250 мл кипящей воды, перемешивают и оставляют на 2—3 часа. К набухшим плодам приливают 800 мл горячей воды и кипятят 2 часа. Горячий водный экстракт сливают через воронку Бюхнера (без фильтра). Экстрагируют еще раз таким же количеством кипящей воды (см. примечание).

Обе порции экстракта объединяют и охлаждают; если необходимо, фильтруют и извлекают в делительной воронке 2—3 раза хлороформом или дихлорэтаном (по 100 мл каждый раз). Объединенный экстракт про-

* Прокопенко А. П., Колесников Д. Г. Медицинская промышленность № 1, стр. 28, 1959.

~~Смесь~~ — с кальцием сульфатом натрия. Растворить на водяной бане. Остаток обработать большим количеством петролейного эфира или бензина (для удаления следов жира и других загрязнений). Растворитель сливают. После сушки на воздухе кристаллизуют келлин из 15-кратного количества спирта.

Выход около 0,3 г; т. пл. 152—153°.

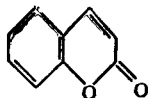
Келлин — бесцветные, горькие, игольчатые кристаллы, хорошо растворимые в хлороформе (1:5), дихлорэтано (1:20), меньше в спирте (1:130) и очень мало в воде.

С концентрированными минеральными кислотами келлин дает оранжевую окраску, объясняющуюся образованием устойчивых оксониевых солей.

Примечание. Свежие плоды содержат 0,40—0,45% келлина. После повторного извлечения его остается всего 0,004—0,005%. Это второе водное извлечение можно использовать для экстракции свежей порции сырья.

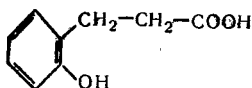
Кумарин и мелилотовая кислота из донника

$C_9H_6O_2$
Мол. в. 146,15



кумарин

$C_9H_{10}O_3$
Мол. в. 166,18



мелилотовая кислота

Кумарин представляет собой лактон пис-формы о-оксикоричной кислоты. В виде глюкозидов встречается во многих растениях. Особенно много его в бобах тонка (*Cumarla odorata*) и в листьях ясменника (*Asperula odorata*). Своеобразный запах свежескошенных луговых трав, по-видимому, обусловлен появлением свободного кумарина в результате гидролиза кумаринсодержащих глюкозидов. В растительном мире известны многочисленные его производные, в том числе фурукумарины. Многие из них обладают высокой физиологической активностью.

С препаративной целью кумарин удобно получать вместе с мелилотовой кислотой (о-окснгидрокумаринной) из различных видов донника (*Melilotus*). Легко получаемый синтетический кумарин широко используется как душистое вещество в пищевой, табачной и парфюмерной промышленности.

Сырье и реактивы:

сухие листья донника 20 г
эфир 500 мл
едкий натр, серная кислота, сода, резорцин,
раствор хлорного железа.

Растертые в порошок воздушносухие листья донника (см. примечание 1) экстрагируют 10 часов эфиром в аппарате Сокслета. При этом удаляются воскообразные вещества и пигменты. Растворитель отгоняют. К темно-зеленой массе прибавляют 25 мл воды и кипятят до кипения. Раствор фильтруют через смоченный водой фильтр, следя за тем, чтобы твердые частички оставались в колбе. Извлечение водой повторяют четыре раза.

Водные вытяжки светло-зеленого цвета, в которых содержатся кумарин, мелилотовая кислота и небольшое количество красящих веществ, нагревают до кипения и обрабатывают 20 мл кипящего 10-процентного раствора едкого натра (см. примечание 2). Охлажденный водный раствор экстрагируют 3—4 раза эфиром (по 50 мл). Водный раствор остается бесцветным, а эфир окрашивается в зеленый цвет. Щелочной раствор подкисляют 20-процентным раствором серной кислоты до кислой реакции на конго. Получившуюся смесь кумарина и мелилотовой кислоты фильтруют.

Чтобы отделить кумарин от мелилотовой кислоты, этот раствор обрабатывают содой до щелочной реакции: мелилотовая кислота превращается в натриевую соль. Затем обрабатывают раствор 4—5 раз небольшими порциями эфира. Эфирные вытяжки фильтруют через небольшой складчатый фильтр (содовый раствор сохраняют для выделения мелилотовой кислоты). Из объединенного раствора отгоняют эфир, а остаток перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход кумарина около 0,2 г; т. пл. 70°.

Кумарин — бесцветные кристаллы с пряным запахом и горьким вкусом. Сублимируется и отгоняется с водяным паром. Кумарин очень плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей. Легко растворяется в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, петролейном эфире. При нагревании с концентрированным раствором едкого кали дает *о*-кумаровую (*транс*) кислоту с т. пл. 207°.

Содовый раствор после извлечения кумарина подкисляют 20-процентной серной кислотой. Выделившуюся мелиотовую кислоту снова экстрагируют несколькими порциями эфира. Эфирную вытяжку фильтруют, растворитель отгоняют. Остаток перекристаллизуют из горячей воды; т. пл. 82—83°.

Мелиотовая кислота имеет характерный медовый запах. С хлорным железом дает синее окрашивание. Т. пл. ацетата мелиотовой кислоты 68—70° (из воды).

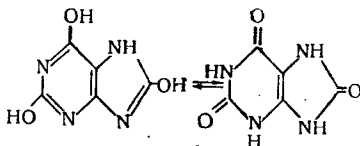
Примечания. 1. Донник произрастает как сорняк, главным образом, в лесостепной зоне на черноземных почвах. Возделывается в качестве пастбищной и сенокосной культуры. Более богат кумарином донник **желтый** (*Melilotus officinalis*).

2. При щелочной обработке лактонное кольцо кумарина разрывается и образуется натриевая соль кумариновой кислоты. Вместе с мелиотовокислым натрием она остается в водном растворе, не переходя в эфир. В кислом растворе вновь образуется кумарин.

Мочевая кислота из птичьего помета

$C_5H_4O_3N_4$

Мол. в. 168,12



Мочевая кислота (2, 6, 8-триоксипурин) существует в двух таутомерных формах. Несмотря на три энольных гидроксильных, эта кислота двухосновная: в ней только

два атома водорода замещаются металлами. Мочевая кислота образуется в организме в процессе белкового обмена. В небольшом количестве (0,5%) она содержится в моче человека, больше (до 3%) — в птичьих экскрементах.

Мочевая кислота долгое время служила исходным материалом для полусинтеза очень важных лекарственных препаратов — кофеина, теобромина и теофиллина.

Сырье и реактивы:

сухой куриный помет	100 г
раствор едкого натра (0,5-процентный)	1 л
окись кальция	6 г
соляная кислота (10 процентная).	

Свежевысушенный куриный помет и порошок окиси кальция помещают в полторалитровый стакан или в широкогорлую колбу. Наливают туда 1 л 0,5-процентного раствора едкого натра (см. примечание). Смесь нагревают почти до кипения, механически перемешивая в течение часа.

Среду контролируют универсальной индикаторной бумагой. pH поддерживают в пределах 10—11. При снижении pH добавляют едкий натр. Смесь центрифугируют. Прозрачный раствор подкисляют 10-процентной соляной кислотой. Зеленовато-коричневый осадок мочевой кислоты отфильтровывают, отсасывая. Для очистки ее многократно кипятят в большом объеме воды. Выпавшую после охлаждения мочевую кислоту отделяют и сушат при 100°.

Выход около 2 г.

Мочевая кислота кристаллизуется в микроскопических чешуйках. От нагревания выше 400° она разлагается, не плавясь. Растворимость мочевой кислоты в холодной воде — 1:1000, в кипящей — 1:190. В спирте она нерастворима. Мочевая кислота восстанавливает аммиачный раствор окиси серебра на холоду, а жидкость Феллинга — при нагревании.

Мурексидная реакция. К нескольким миллиграммам мочевой кислоты в маленькой фарфоровой чашке прибавляют каплю концентрированной азотной кислоты. Смесь выпаривают досуха на водяной бане. Если к остатку добавить аммиак, то вследствие обра-

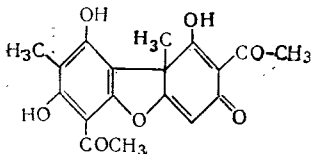
зования мурексиды появится интенсивная пурпурная окраска, переходящая под действием едкого натра в синюю.

Примечание. Наименьшие потери мочевой кислоты бывают тогда, когда окись кальция и едкий натр берут в соотношении 1:1,2.

Усنيновая кислота из лишайника *

$C_{18}H_{16}O_7$

Мол. в. 344,33



Усниновая кислота — кислородсодержащее гетероциклическое соединение. Встречается в различных лишайниках, относящихся к семейству Usneaceae. Существует как в лево-, так и правовращающей форме. Усниновая кислота обладает сильным антимикробным действием; активна в отношении возбудителей дифтерии и туберкулеза. Ее препараты рекомендуются как средства для лечения гнойных процессов.

Строение усниновой кислоты недавно подтверждено синтезом.

Сырье и реактивы:

лишайник (<i>Usnea hirta</i>)	200 г
эфир	300 мл
хлороформ	100 мл
спирт	25 мл
бензол	25 мл

Высушенный измельченный лишайник (см. примечание) экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета. Эфир отгоняют. Остаток растворяют в хлороформе и отфильтровывают от случайно попавших загрязнений. Кислоту извлекают из хлороформного раствора несколь-

* Пропись предложена Рябниным А. А. и Матюхиной Д. Г. (Ботанический институт АН СССР, Ленинград).

кислоты -водными 20-процентного раствора поташа. Извлечение продолжают до тех пор, пока проба щелочного раствора перестанет мутнеть от соляной кислоты. Объединенные вытяжки осторожно обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают на воздухе.

Чтобы очистить усниновую кислоту, ее растворяют в минимальном количестве хлороформа и высаживают трехкратным объемом спирта. Осадок перекристаллизовывают из хлороформа или бензола. Выпадают кристаллы яркогожелтого цвета.

Выход 5 г; т. пл. $200-201^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} + 490 \div +500^{\circ}$.

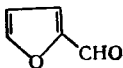
Уснинная кислота нерастворима в воде, плохо растворима в спирте, хорошо в горячем бензоле и хлороформе.

Примечание. Лишайник *Usnea hirta* встречается преимущественно на сосне в северной и средней полосе Советского Союза.

Фуфурол из кукурузных кочерыжек

$C_6H_4O_2$

Мол. в. 96,03



Фуфурол — один из важных исходных продуктов органического синтеза. Находит применение в производстве синтетических смол и пластмасс, лекарственных препаратов, малеинового ангидрида, растворителей, дефоллантов и многих других синтетических материалов. Единственный способ его получения в технике — кислотный гидролиз богатых пентозанами сельскохозяйственных отходов и отходов переработки древесины.

Сырье и реактивы:

кукурузные кочерыжки	250 г
серная кислота (12-процентная)	1 л
дихлорэтан (или хлороформ)	25 мл
уксуснокислый анлиин, 2,4-динитрофенилгидразин, хлористоводородный семикарбазид, спирт, метиловый спирт, поваренная соль.	

Грубоизмельченные кукурузные кочерыжки (см. примечание 1) смешивают с 250 г поваренной соли и помещают в двухлитровую круглодонную колбу. Содержимое заливают 1 л 12-процентной серной кислоты. Через восходящую трубку колбу присоединяют к прямому холодильнику. Приемником дистиллята служит колбочка Вюрца (100 мл), соединенная каучуковым шлангом с восходящей из реакционной колбы трубкой (рис. 32).

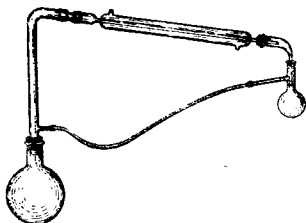


Рис. 32. Прибор для получения фурфурола

В приемник предварительно наливают 25 мл дихлорэтана (или хлороформа) и немного 12 процентной серной кислоты. Колбу обвертывают асбестом и нагревают на песчаной бане до сильного кипения смеси.

По мере образования фурфурол отгоняется с парами воды и растворяется в дихлорэтane (см. примечание 2). Сконденсировавшаяся вода по каучуковой трубке сливается обратно в колбу, создавая на пути гидравлический затвор.

Как только стекающий из холодильника конденсат перестанет окрашивать фильтровальную бумагу, смоченную раствором уксуснокислого анилина, реакцию прекращают (см. примечание 3).

Дихлорэтановый слой отделяют в делительной воронке от воды, промывают содой, водой, сушат над прокаленным сульфатом натрия. Дихлорэтан отгоняют из колбы Кляйзена или Арбузова. Остаток разгоняют под вакуумом на бане, нагретой не выше 130°. Отбирают фракцию, кипящую при постоянной температуре

Выход 5—10% — в зависимости от содержания пентознов в исходном сырье; т. кип. фурфурола 161—162° при 760 мм; 70—72° при 25 мм; d_4^{20} 1,1594; n_D^{20} 1,5260. Это бесцветная жидкость с характерным запахом, плохо растворимая в воде, легко — в спирте и эфире. При хранении осмoleется и приобретает темную окраску.

Небольшую пробу фурфурола используют для получения 2,4-динитрофенилгидразона или семикарбазона.

2,4-динитрофенилгидразон. 0,5 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют в 7 мл спирта, к раствору добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до кипения и оставляют стоять на два часа. Раствор с нерастворившегося осадка сливают, смешивают с 0,5 мл фурфурола и нагревают. При охлаждении выпадает 2,4-динитрофенилгидразон фурфурола, который отделяют на маленькой воронке на „гвоздик“ и перекристаллизовывают из спирта; т. пл. 229°.

Семикарбазон. 2 г ацетата натрия и 1,4 г хлористоводородного семикарбазида растирают в ступочке до жидкого состояния. Добавляют 3 мл метилового спирта; суспензию фильтруют через ватный тампончик от выпавшей поваренной соли. Раствор уксуснокислого семикарбазида разбавляют двумя объемами метилового спирта и смешивают с 0,5 мл фурфурола. Через некоторое время выпадает семикарбазон, который перекристаллизовывают один раз из метилового спирта; т. пл. 202°.

Примечания. 1. Вместо кукурузных кочерыжек можно взять подсолнечную лузгу, солому, хлопковую шелуху, отруби и любое другое пентозансодержащее сырье.

2. Фурфурол из реакционной колбы отгоняют по возможности быстро.

3. Около 1 мл свежеперегнанного анилина растворяют в равном объеме 80-процентной уксусной кислоты. Затем раствором смачивают полоски фильтровальной бумаги и высушивают.

Приложение

ГРУППОВЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ВАЖНЕЙШИЕ ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В поисковых исследованиях при выделении и разделении природных соединений часто приходится выявлять присутствие тех или иных веществ в самом сырье, в полученных экстрактах или в отходах. Ниже приводится описание легко выполнимых качественных реакций на белки и аминокислоты, сахара, гликозиды, алкалоиды, дубильные вещества, сапонины, флавоноиды и производные кумарина.

Реакции на белки и аминокислоты

Реакций, которые вполне определенно доказывали бы наличие белка, не существует. Однако, сопоставляя результаты нескольких различных испытаний, можно сделать достоверное заключение о его присутствии.

При всем многообразии химического строения белков им присущи некоторые общие или близкие свойства.

1. **Свертывание.** Большинство белков не растворимо или почти не растворимо в чистой воде, но образует коллоидные растворы в водных растворах солей и в водном спирте. От нагревания этих растворов белок свертывается и выделяется в виде осадка (общее свойство всех растворимых белков).

2. **Высаливание.** Если к белковым растворам добавить соли щелочных или щелочноземельных ме-

таллов, то белки выпадают в осадок — высаливаются. Часто применяют сульфат аммония, с помощью которого в определенных условиях можно осуществить дробное осаждение белков.

3. Осаждение. Соли тяжелых металлов (свинца, меди, ртути) осаждают белки из их растворов (необратимая денатурация белка). Из органических реактивов осаждают белки сульфосалициловой, пикриновой и лимонной кислотами, а также танином.

4. Цветные реакции. Известно много цветных реакций, большинство из которых обусловлено наличием в белке какой-либо определенной аминокислоты.

а. Нингидринная проба. 1—2 г испытуемого продукта нагревают несколько минут в пробирке с 5 мл 20-процентной соляной кислоты. После отстаивания отбирают раствор (гидролизат) пипеткой и наносят каплями на листок фильтровальной бумаги. Высушенную бумагу опрыскивают 0,1-процентным раствором нингидрина в спирте или в бутаноле и помещают на 15 минут в теплый сушильный шкаф. Если в испытуемом продукте есть белки, то образующиеся при их гидролизе аминокислоты дадут на бумаге пятна, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. Реакцию можно проводить и непосредственно с растворимыми белками.

б. Биуретовая реакция. К раствору белка в пробирке приливают равный объем 20-процентного водного раствора щелочи и 2—3 капли водного раствора медного купороса. Появляется фиолетовая окраска, иногда с красноватым оттенком. Эту реакцию дают все белки и другие соединения, содержащие пептидную связь (пептоны, полипептиды, биурет и гистидин).

в. Реакция Миллона. К 5 мл раствора белка или белкового гидролизата добавляют 1 мл реактива Миллона. Через 20 минут, а при нагревании еще быстрее, образовавшийся осадок окрашивается в красный цвет. Это реакция на тирозин — аминокислоту, присутствующую в большинстве белковых веществ. Реактив Миллона готовят растворением капли ртути в концентрированной азотной кислоте и разбавляют вдвое водой. К раствору добавляют несколько кристалликов нитрита натрия.

г. Ксантопротеиновая реакция. Раствор белка нагревают с концентрированной азотной кисло-

той, появляется бледно-желтая окраска. Добавляя к охлажденному раствору концентрированный раствор аммиака, отмечают переход окраски в оранжевую. Реакцию дают практически все белки. Она характерна также для триптофана и тирозина.

Реакции на сахара

Растворимые сахара содержатся в большем или меньшем количестве в любом растении, поэтому качественное их определение не имеет смысла. Тем не менее, в процессе исследования и разделения природных соединений может возникнуть необходимость обнаруживать наличие сахаров в отдельных фракциях. Надежной реакцией является реакция Бертрана: 5—10 мл испытуемого раствора смешивают в пробирке с равным объемом фелинговой жидкости и кипятят 2—3 минуты. Оранжево-красный осадок закиси меди говорит о присутствии редуцирующих сахаров.

Если результат отрицательный, то в раствор, нагретый до кипения, наносят капли концентрированной соляной кислоты. Появление осадка указывает на наличие простых сахаров, которые образовались в результате гидролиза дисахаридов, крахмала, инулина и гликозидов.

Следует иметь в виду, что эта реакция не является специфичной только на сахара — она свойственна всем соединениям, содержащим альдегидные группы. Однако в воднорастворимых фракциях природных соединений присутствие последних мало вероятно.

Чтобы получить реактив Фелинга, смешивают равные объемы двух растворов: 4 г сульфата меди в 100 мл воды, 15 г едкого натра и 20 г сегнетовой соли в 100 мл воды.

Щелочной раствор 3,5-динитросалицилата — общий реактив на сахара. Если опрыскать этим реактивом бумажку, на которую нанесена капля испытуемого раствора и нагреть 5 минут до 100°, то появится коричневое пятно. Реактив состоит из 0,5 г 3,5-динитросалициловой кислоты и 4 г едкого натра в 100 мл воды.

Реакция на крахмал

Крахмал (в водных растворах и в срезах) дает со спиртовым раствором йода или с раствором йода в йодистом калии темно-синее окрашивание.

Реакции на алкалоиды

Алкалоиды и их соли можно выделить из водных растворов многими реагентами. Очень характерны осадки, образующиеся под действием гетерополиоксидов — таких, как фосфорномолибденовая, фосфорновольфрамовая, кремневольфрамовая и др. Чувствительность реакций очень велика (1 : 15000 — 1 : 50000, а иногда и выше).

Кремневольфрамовая кислота используется наиболее часто. С ее помощью обнаруживают алкалоиды в растениях и следят за ходом экстракций в процессах выделения алкалоидов.

Обнаружение алкалоидов в растительном сырье

5 г измельченных сухих частей растения помещают в колбочку, вливают туда 60 мл дихлорэтана и через 10—15 минут 2,5 мл 20—25-процентного аммиака. Содержимое колбы тщательно перемешивают и оставляют на сутки, время от времени встряхивая. Дихлорэтановый экстракт сливают в мерный цилиндр через воронку (в конусе кусочек ваты). Замерив объем, переносят вытяжку в делительную воронку. Туда же приливают 10-процентный раствор соляной кислоты (0,1 объема дихлорэтанового экстракта). Смесь тщательно взбалтывают несколько минут и дают отстояться или центрифугируют. Дихлорэтан отделяют, а кислотный слой профильтровывают в пробирку.

К кислому экстракту прибавляют по каплям 2-процентный водный раствор кремневольфрамовой кислоты. Если в исследуемом растворе есть органические основания, то он мутнеет или отделяется осадок. По интенсивности помутнения, выпадению осадка и

в его количестве судят о примерном количественном содержании алкалоидов в растении. Руководствуются следующими обозначениями:

— отсутствие. Раствор не мутнеет от прибавления кремневольфрамовой кислоты;

следы. Раствор мутнеет от одной капли кислоты;

+ наличие. Осадок выпадает от одной капли кремневольфрамовой кислоты;

++ значительное количество. Выпадает осадок и появляется муть в отстоявшемся растворе от прибавления второй капли кремневольфрамовой кислоты;

+++ много. Появляется обильный осадок.

Для алкалоидов характерно также образование нерастворимых осадков с кислыми растворами хлорной платины и хлорного золота (хлорплатинатов и хлорауратов). Соединения имеют постоянный состав и могут быть использованы для идентификации.

Обнаружить алкалоиды можно и с помощью растворов некоторых двойных солей: ртутнойодистого калия — реактив Майера, висмутнойодистого калия — реактив Драгендорфа (см. стр. 112).

Из органических реактивов большое значение имеют пикриновая и пикролоновая (1-п-нитрофенил-3-метил-4-нитропиразолон-5). Пикраты готовят, смешивая подкисленные серной кислотой водные растворы алкалоидов с насыщенным водным раствором пикриновой кислоты. Часто пикраты получают в спиртовых растворах (см. стр. 111). Приготавливая пикрололаты, применяют 0,1 н. спиртовой раствор пикролоновой кислоты.

Чтобы обнаружить алкалоиды в сыром растительном материале, можно применить ускоренный метод. Пробу (листья, корни и т. д.) грубо нарезают ножом и растирают в ступке сначала с несколькими каплями раствора аммиака, а затем с 10–20 мл дихлорэтана. Экстракт осторожно сливают в пробирку и далее поступают так, как описано выше. В данном случае имеет значение лишь положительный результат. Отрицательная реакция с кремневольфрамовой кислотой не может считаться убедительным указанием на отсутствие алкалоидов.

Определение гликозидов сердечного действия в растениях

Присутствие сердечных гликозидов в растениях устанавливается биологическим путем. Надежных химических методов их определения нет. В некоторых случаях ориентировочные данные могут быть получены следующим путем.

10 г измельченного воздушносухого растительного сырья помещают в коническую колбу, заливают 100 мл 25–30-процентного спирта и оставляют до следующего дня, изредка перемешивая. На другой день водно-спиртовой экстракт отфильтровывают через складчатый бумажный фильтр (лучше на воронке Бюхнера, создавая слабый вакуум). Выход раствора 75–85 мл.

Чтобы осадить балластные вещества, к экстракту добавляют 2–3 мл насыщенного раствора ацетата свинца. Раствор хорошо взбалтывают; берут пробу (2–3 мл), фильтруют ее через бумажный складчатый фильтр в две пробирки. В одну из этих пробирок добавляют 2–3 капли насыщенного раствора ацетата свинца, в другую — 2–3 капли насыщенного раствора сульфата натрия. Появление мути от прибавления ацетата свинца свидетельствует о неполиоте осаждения балластных веществ. Тогда приливают 1–3 мл раствора ацетата свинца ко всему экстракту и снова проверяют полноту осаждения.

Появление мути в пробе от прибавления раствора сульфата натрия свидетельствует об избытке иона свинца и, следовательно, о полноте осаждения балластных веществ.

Чтобы осадить избыток ионов свинца, к экстракту добавляют 15–20 мл насыщенного раствора сульфата натрия и снова проверяют полноту осаждения.

Из профильтрованного, освобожденного от балластных веществ, раствора гликозиды извлекают 4 раза смесью хлороформа и спирта (3:1), беря каждый раз 20 мл. Хлороформно-спиртовой экстракт гликозидов сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют в круглодонную колбу (150 мл). Растворитель отгоняют досуха на водяной бане.

С полученной таким образом сухой суммой гликозидов проводят качественную реакцию Келлер-Килнани и Легала.

а. Реакция Легалья. К раствору 1—2 мг суммы гликозидов в 1 мл пиридина приливают 1 мл 0,3 — 0,5-процентного раствора нитропруссид натрия в воде; тут же добавляют 1—2 капли 10—15-процентного раствора щелочи. Возникает постепенно исчезающее красное окрашивание (общая реакция на сердечные гликозиды).

б. Реакция Келлер-Килиани. 1—2 мг суммы гликозидов растворяют в 2 мл ледяной уксусной кислоты, содержащей окисное железо (на 99 мл ледяной уксусной кислоты 1 мл 5-процентного водного раствора хлорного железа). Раствор переливают (наслаивают) осторожно по стенке пробирки в другую пробирку, в которую предварительно налито 2 мл концентрированной серной кислоты. На границе двух слоев появляется бурое или темно-бурое окрашивание, а сверху окрашенной полосы постепенно возникает сине-зеленый или синий слой.

Реакция на сапонины

Чтобы предварительно определить сапонины в растительном материале, достаточно несколько граммов нарезанных мелкими кусочками листьев (корней, клубней и т. д.) энергично встряхнуть с 5—10 мл воды.

Первый признак сапонинов — появление устойчивой пены. Приняты следующие условные обозначения интенсивности и устойчивости пенообразования:

+	пена сохраняется 15 минут;
++	30 минут;
+++	более 60 минут.

Окончательно решают вопрос, проводя гемолитическую пробу. Смешивают водный экстракт сапонинов с мутным раствором свежей крови в физиологическом растворе. Если есть сапонины, то раствор осветляется (растворяются эритроциты).

Ориентировочно распознать стероидные и тритерпеновые сапонины можно следующим образом. Около 0,5 г размолотого воздушносухого сырья заливают 5 мл дистиллированной воды. Смесь нагревают 10 минут в пробирке на кипящей водяной бане. Остывший отвар отфильтровывают.

Для определения присутствия и природы сапонинов берут две пробирки.

В одну пробирку наливают 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты (рН 1), в другую — 5 мл 0,1 н. едкого натра (рН 13). В обе пробирки добавляют по 2—3 капли отвара и энергично их встряхивают в течение 1 минуты. Если в обеих пробирках образуется примерно равной величины и стойкости пена, то сырье содержит тритерпеновые сапонины. Если при рН 13 пена в несколько раз больше по величине и стойкости, то сырье содержит стероидные сапонины.

В качестве стандарта стероидных сапонинов используют корневища диоскореи кавказской, тритерпеновых — корни синюхи лазурной.

Реакция на флавоноиды

1 г высушенного и измельченного сырья и 10 мл 95-процентного спирта помещают в колбочку (25—30 мл) и нагревают на водяной бане до кипения. Колбочку встряхивают несколько раз, закрывают пробкой и оставляют на 3—4 часа (можно на ночь), время от времени перемешивая ее содержимое. Спиртовой экстракт сливают (если необходимо — отсасывают) и концентрируют до 2 мл. Упаренный экстракт делят пополам и переносят в пробирки.

В каждую пробирку прибавляют по 3 капли концентрированной соляной кислоты, в одну из пробирок — небольшое количество (30—50 мг) цинковой пыли. Обе пробирки нагревают на водяной бане до кипения и оставляют на 5—10 минут. Если есть флавоноиды, то в пробирке с цинковой пылью жидкость окрашивается в красный или оранжево-красный цвет (антоцианидоны). Окрашивание отчетливо заметно в сравнении с цветом жидкости в пробирке, где не было цинковой пыли.

Интенсивность реакции условно выражают по трехбалльной системе:

+ слабое окрашивание, появляющееся после 5—10-минутного восстановления;

++ слабое окрашивание, появляющееся сразу после нагревания на водяной бане;

+++ интенсивное вишнево-красное окрашивание, появляющееся сразу после нагревания на водяной бане. При стоянии в течение 5—10 минут окраска еще более усиливается.

Обнаружение производных кумарина в растительном сырье

5 г сырья заливают 50 мл 95-процентного спирта, нагревают на водяной бане до кипения и оставляют на 3—4 часа, часто помешивая. Спиртовой экстракт сливают, отфильтровывают и отгоняют до 5—10 мл. Проводят следующие реакции.

а. Реакция на лактоны. В две пробирки наливают по 2 мл спиртового экстракта. В одну из них добавляют 0,5 мл 10-процентного раствора едкого натра. После этого обе пробирки нагревают на водяной бане до кипения и охлаждают. В каждую пробирку наливают 4 мл дистиллированной воды. Если жидкость в пробирке, куда добавлялась щелочь и вода, осталась прозрачной или более прозрачной в сравнении с жидкостью, к которой щелочь не добавлялась, то лактоны есть. При подкислении несколькими каплями концентрированной соляной кислоты эта прозрачная жидкость теряет желтую окраску, мутнеет или выделяет хлопьевидный (иногда кристаллический) осадок.

б. Диазореакция. В пробирку наливают 1—2 мл спиртового экстракта и 3—4 мл 2-процентного раствора соды. Жидкость нагревают на водяной бане до кипения и охлаждают. К раствору добавляют 2—3 капли свежеприготовленного диазотированного *n*-нитроанилина. Вишнево-красное или интенсивное бурокрасное окрашивание свидетельствует о положительной реакции.

Заключение о наличии кумаринов делается на основании положительных первой и второй реакций и при условии, что в исследуемом сырье отсутствуют флавоноиды и производные антрахинона.

Реактив для проведения диазореакции готовят так. 3—5 г *n*-нитроанилина растворяют в 45 мл 37-процентной соляной кислоты. Раствор разбавляют водой до 500 мл. Одновременно готовят 10-процентный раствор нитрита натрия. Непосредственно перед проведением анализов смешивают на холоду равные объемы первого и второго реактивов. Полученный раствор используют для определений.

ЛИТЕРАТУРА

- Аронов С.** Изотопные методы в биохимии. Издательство, М., 1959.
- Асатиани В. С.** Биохимический анализ, ч. III. Электрофоретические и хроматографические методы. Цодна, Тбилиси 1959.
- Бауэр К.** Анализ органических соединений. Издательство, М., 1953.
- Белозерский А. Н., Проскуряков Н. И.** Практическое руководство по биохимии растений. Изд. Советская наука, 1951.
- Березовский В. М.** Химия витаминов. Пищепромиздат, М., 1959.
- Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г.** Хроматография на бумаге. Издательство, М., 1954.
- Вотчал Б. Е. и др.** Фармацевтические препараты. ОНТИ 1934
- Гаттерман Л., Виланд Г.** Практические работы по органической химии. Госхимиздат, М.—Л., 1948.
- Джонсон В., Шеннан Р., Рид Р.** Органические реактивы для органического анализа. Издательство, М., 1948.
- Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К.** Методы биохимического исследования растений. Сельхозгиз, 1952.
- Кацнельсон М. М.** Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов. Госхимтехиздат, 1933.
- Ледерер М.** Введение в электрофорез на бумаге и родственные методы. Издательство, М., 1956.
- Линдстед Р., Элвидж Дж., Воли М., Вилкинсон Дж.** Современные методы исследования в органической химии. Издательство, М., 1959.
- Майер Ф.** Естественные органические красящие вещества. ГНТИ, 1940.
- Назаров И. Н., Бергельсон Л. Д.** Химия стероидных гормонов. Изд. АН СССР, 1953.
- Орехов А. П.** Химия алкалоидов. Изд. АН СССР, 1955.
- Ортнер Л., Рейхель Л.** Практикум по органической химии. ГНТИ, 1931.
- Перспективы развития органической химии.** Под редакцией А. Тодда. Издательство, М., 1959.

- Пигулевский Г. В. Химия терпенов. Изд. ЛГУ, 1949.
 Преображенский Н. А., Генкин Э. И. Химия органических лекарственных веществ. Госхимиздат, М., 1953.
 Препаративная органическая химия. Под редакцией В. Полачков. Госхимиздат, М., 1959.
 Рачинский В. В., Гапон Т. Б. Хроматография в биологии. Изд. АН СССР, 1953.
 Синтезы душистых веществ. Сборник статей. Пищепромиздат, М.—Л., 1939.
 Современные методы эксперимента в органической химии. Перевод с английского под редакцией акад. И. Л. Кнунянца. Госхимиздат, 1960.
 Толленс-Эльснер. Краткий справочник по химии углеводов. ГОНТИ, 1938.
 Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии, т. 1, 2. Госхимиздат М. 1958.
 Шемякин М. М., Хохлов А. С. Химия антибиотических веществ. Госхимиздат, 1953.
 Шнайман Л. О. Производство витаминов. Пищепромиздат, 1958.
 Haš J. M., Mašek K. Papírová chromatografie, Nakladatelství Československé Akademie věd, Praha, 1959.
 Langenbeck W. Einführung in d. Organisch-technische Chemie Verlag v. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1949.
 Winterfeld K. Praktikum d. Organisch-präparativen Pharmazeutischen Chemie, 4 Aufl. Verlag v. Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1955.
-

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абетиновая кислота 102
 Алсорбенты 17, 33
 Адсорбционная хроматография 17
 Алкалоиды, извлечение 116
 Аллюминия окись для хроматографии 17
 Амгдалин 140
 Амнокислоты, хроматография 136
 Анабазин 112
 — разделение от лупинина на окиси аллюминия 113
 — разделение от лупинина сернокислотным методом 114
 Аниониты 27
 — марки 28
 Арабиноза 42
 Арбутин 139
 Белки 123
 — гидролиз 128
 — гороха 134
 — диализ 135
 Бетанин 123
 Брассидиновая кислота 72
 Ванillin 155
 Винная кислота, выделение на ионообменнике 75
 Возгонка 38
 Галактоза 50
 Галловая кислота 151
 Гликозиды 7, 139
 Глицерризиновая кислота
 — из корня солодки 106
 — омыление 108
 Глутаминовая кислота 127
 Глюкоза 45
 Глюкозамин 61
 Госсипол 157
 Дигитонин 146
 Днооксиацетилнафталин 153
 Жирные кислоты 66
 — разделение мочевиной 69
 — разделение на силикагеле 65
 Жиры 66
 — выделение 67
 — омыление 68
 Иониты 26, 28
 Инулин 49
 Испаритель пленочный 13
 Казенин 131
 Каротин 160
 Катехины 150
 Катиониты 27, 28
 Качественные реакции групповые 176
 Кверцетин 142
 Келлин 167
 Классификация природных соединений 7
 Кофеин 122
 Коэффициент подвижности 31
 Кристаллизация 38
 Ксилоза 43
 Кумарин 168
 Крахмал 54
 Лактоза 52
 Лимонная кислота 81
 Лупинин 112
 — выделение на окиси аллюминия 113
 — выделение сернокислотным методом 114
 Мальтоза 53
 Манноза 46
 Масло из семян подсолнечника 66
 Мелилотовая кислота 168

Ментол 90

Методы

- включения с мочевиной 39
- возгонки 38
- выделение органических соединений из природных продуктов 8
- группового разделения 16
- кристаллизация 38
- перегонки с водяным паром 9
- последовательной обработки растворителями 15
- предварительного хроматографирования 20
- противоточного распределения 16
- разделения смесей 15
- ректификации 36
- хроматографии 17
- экстракции 10
- Мочевая кислота 170
- Муравьиная кислота, выделение из силикагеля 65
- Никотин 109
- Олигорицид 144
- Пектин 59
- Пинен 95
- Ректификация на колонне 36
- Рутин 142
- Сантонин 99
- Сахароза 55
- Силикагель для хроматографии 65
- Склареол 100
- Слизевая кислота 80
- Соласодин 88

Сорбит 57

Строфантин 146

Танин 151

Теобромин 120

Тиозин 129, 131

Триоксиглутаровая кислота 78

Уксусная кислота 64

— выделение из смеси на силикагеле 65

Урсоловая кислота 104

Усниковая кислота 172

Фруктоза 49

Фурфурол 173

Хамазулен 97

Хинин 118

Хитин 61

Хлорогеновая кислота 148

Хлорофилл 163

Холевая кислота 84

Хроматография 17

— адсорбционная 17

— газожидкостная 34

— ионообменная 26

— на бумаге 29

— распределительная 28

Цистин 133

Цитизин 116

Цитраль 93

Щавелевая кислота 71

Экстракция 8

Электрофорез 137

Элюирование 21

Эргостерин 86

Эруковая кислота 72

Эфирные масла 7, 90, 93

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
I. Выделение органических соединений из природных продуктов	8
Перегонка с водяным паром	9
Экстракция	10
II. Разделение смесей на индивидуальные соединения	15
Последовательная обработка растворителями	15
Разделение с помощью несмешивающихся растворителей	16
Хроматография	17
Адсорбционная хроматография (17). Ионообменная хроматография (26). Распределительная хроматография (28)	17
Хроматография на бумаге (29). Хроматография на колонке (32). Газожидкостная хроматография (34)	35
Электрофорез на бумаге	36
Ректификация	38
Кристаллизация и возгонка	39
Разделение веществ методом кристаллизации с мочевиной	42
III. Препараты из природного сырья	42
<i>I. Углеводы и примыкающие к ним вещества</i>	42
<i>1-Арабиноза</i> из камеди	42
<i>d-Ксилоза</i> из кукурузных кочерыжек	43
<i>d-Глюкоза</i> из целлюлозы	45
<i>d-Маниоза</i> из бобов рожкового дерева	46
Гидролиз α -метилманиозида (48)	49
<i>d-Фруктоза</i> из клубней георгина	49
Получение инулина (49). Гидролиз инулина (50)	50
<i>d-Галактоза</i> из лактозы	50
Качественные реакции (51)	52
<i>d-Лактоза</i> из молока	52
<i>Мальтоза</i> из крахмала	53
Выделение крахмала (54). Гидролиз крахмала (54)	55
<i>Сахароза</i> из сахарной свеклы	55
<i>d-Сорбит</i> из ягод рябины	57

Пектин из влодов цитрусовых	59
Качественные реакции (60)	
Хитин и d-глюкозамин из панцирей раков	61
Получение хитина (62). d-солянокислый глюкоза- мин (62). d-глюкозамин (63)	
2. Органические кислоты и их производные	64
Муравьиная и уксусная кислоты из солода	64
Выделение летучих кислот (64). Разделение кислот методом распределительной хроматографии (65)	
Масло из семян подсолнечника. Жирные кислоты	66
Выделение масла (67). Омыление (68). Идентифи- кация жирных кислот хроматографией на бумаге (69)	
Разделение жирных кислот мочевиным методом (69)	
Шавелевая кислота из древесины	71
Эруковая и брассидиновая кислоты из рапсового масла . .	72
Получение эруковой кислоты (73). Получение брас- сидиновой кислоты (74)	
d-Винная кислота из винограда	75
Триоксиглутаровая кислота из ксилозы	78
Слизевая кислота из свекловичного жома	80
Лимонная кислота из листьев хлопчатника	81
3. Стероиды	84
Холевая кислота из желчи	84
Эргостерин из дрожжей	86
Соласодин из птичьего паслена	88
Цветные реакции на соласодин (90)	
4. Терпеноиды	90
l-Ментол из перечной мяты	90
Цитраль из кориандрового масла	93
Окисление кориандрового масла (94). Выделение цитраля (94).	
α-Пинен из скипидара	95
Очистка пинена через нитрозохлорид (96). Получе- ние α пинена ректификацией на колонке (96)	
Хamazulen из горькой полыни	97
Сантонин из цитварной полыни	99
Качественные реакции (100)	
Склареол из шалфея	100
Абиетиновая кислота из канифоли	102
Урсоловая кислота из лаванды	104
Испытание на индивидуальность (105)	
Глицирризиновая кислота из солодки	106
Получение глицирризиновой кислоты (107). Омыле- ние глицирризиновой кислоты до глицирретино- вой (108).	
5. Алкалоиды	109
Никотин из табака	109
Анабазин и лупинин из анабазин-сульфата	112
Выделение анабазина и лупинина (112). Разделение анабазина и лупинина хроматографией на окиси алю- миния (113). Разделение анабазина и лупинина серно- кислотным методом (114)	
Цитизин из термопсиса	116

Хинин из хинной корки	118
Качественные реакции (119)	
Теобромин из какао	120
Кофеин из чая	122
Качественные реакции (123)	
6. Аминокислоты и белки	123
Бетаин из патоки	123
Обессахаривание кормовой патоки известью (сепарация) (124). Получение бетаинхлоргидрата (125)	
Л-Глутаминовая кислота из патоки	127
Тирозин из шелка	129
Качественные реакции (130)	
Казеин и тирозин из молока	131
Выделение казеина (131) Получение тирозина (132)	
Цистин из шерсти	133
Белковые вещества из гороха	134
Выделение белка (135) Гидролиз белка (136) Хро- матография гидролизата белка (136). Электрофорез на бумаге (137)	
7. Гликозиды и агликоны	139
Арбутин из листьев бадана	139
Качественные реакции (140)	
Амгдалин из плодов миндаля	140
Рутин и кверцетин из листьев гречихи	142
Цветные реакции (143)	
Олнторизид из семян джута	144
Выделение олнторизида (144) Гидролиз олнторизида до сирфантидина (146)	
Дигитонин из наперстянки	146
8. Полифенолы	148
Хлорогеновая кислота из эвкоммин	148
Катехины из чая	150
Качественные реакции (151)	
Танин и галловая кислота из скумпии	151
Получение танина (152) Получение галловой кисло- ты (153) Качественные реакции (153)	
1,8-Днокси-2-ацетилнафталин из коры крушины	153
9. Вещества разных классов	155
Ванилин из лигнина	155
Выделение лигнина (155). Окисление лигнина (156)	
Госсипол из хлопчатника	157
Выделение госсиполя в виде госсиполацетата (158) Получение свободного госсиполя (158)	
Кристаллический каротин из моркови	160
Получение когулята (160) Получение кристалли- ческого каротина (161)	
Хлорофилл из листьев крапивы	163
Разделение пигментов на колонке (164) Получение суммы хлорофиллов (165)	
Келлин из плодов амни	167
Кумарин и мелитовая кислота из доинника	168
Мочевая кислота из птичьего помета	170
Усиновая кислота из лишайника	172

тел
рас

Ос
фо
щел
ти
ре
ра
ки
че

та
т.

ре

Фурфурол из кукурузных кочерыжек	
Приложение	
Групповые качественные реакции на важнейшие прир ные вещества	
Реакции на белки и аминокислоты	
Реакции на сахара	
Реакция на крахмал	
Реакции на алкалоиды	
Обнаружение алкалоидов в растительном сырье (1	
Определение гликозидов сердечного действия в рас ниях	
Реакция на сапонины	
Реакция на флавоноиды	
Обнаружение производных кумарина в растительном сыр	
Литература	
Алфавитный указатель	

Георгий Васильевич Лазурьевский
Ида Владимировна Терентьева
Александр Андреевич Шамшурин

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ХИМИИ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

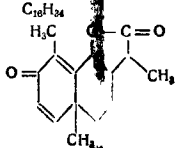
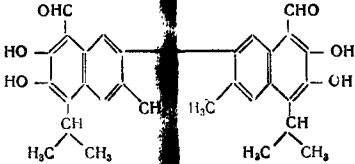
Редактор *И. П. Цукерваник*
Редактор издательства *Н. Д. Стуковнин*
Технический редактор *Р. К. Воронина*
Корректор *С. И. Батулина*

Сдано в набор 3/II-61 г. Подписано к печати 4/VII-61 г.
84×108^{1/32}. 6 печ. л. 9,84 усл. печ. л. 9,43. уч.-изд. л.
Тираж 6000. Т—02033. Изд. № ФНХ/5 Цена 28 к

Государственное издательство „Высшая школа“ Москва, Б
Подсосенский пер., 20.
Типография Татполиграфа Министерства культуры ТАСО
Казань, ул. Миславского, д. № 9.

п расте- 181
 182
 183
 ном сырье 184
 185
 187

Замеченные опечатки

№	«Трош»	Напечатано	Толжно быт:
40	7 сверху	$C_{16}H_{24}$	
99	Структурная формула сантонина		
109	4 снизу	$C_{10}H_{14}N_2$	$C_{10}H_{14}N_2$
137	14 сверху	См. стр. 27	См. стр. 27
152	9 снизу	См. рис. 23	См. рис. 23
157	структурная формула госсипола		
164	18 снизу	См. стр. 15	См. стр. 15
189	11 снизу	d-Маниоза	d-Маниоза

11-61 г. Бумага
 уч.-изд. л.
 Цена 28 коп.

Москва, Б-62,

Заказ В-72