

4/77

CMCRCZ 6 (4), 515-562 (1977)

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ

CHIMIKA CHRONIKA

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION
OF THE GREEK CHEMISTS ASSOCIATION**

EDITORS - IN - CHIEF

V.M. KAPOULAS
Biochemistry, University of Athens
M.I. KARAYANNIS
Analytical Chemistry, Univ. Athens

ASSISTANT EDITORS

C.A. DEMOPOULOS
Biochemistry, University of Athens
C.E. EFSTATHIOU
Analytical Chemistry, Univ. Athens

CONTRIBUTING EDITORS

TH. HADJIIOANNOU
Analytical Chemistry, University of Athens
D. KATAKIS
Inorganic Chemistry, University of Athens
C.N. POLYDOROPOULOS
Physical / Quantum Chemistry, Univ. Ioannina
K. SANDRIS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens
G.A. VARVOGLIS
Organic Chemistry, Athens

EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU
Organic Chemistry, University of Salonica
G.D. COUMOULOS
Physical Chemistry, Athens
I. DILARIS - PAPADIMITRIOU
Organic Chemistry, University of Athens
N.A. ECONOMOU
Physics, University of Salonica
A.E. EVANGELOPOULOS
Biochemistry, The National Hellenic Research Foundation, Athens
T. FOTAKIS
Organic Chemistry, CHROPI, Piraeus
S. FILIANOS
Pharmacognosy, University of Athens
D.S. GALANOS
Food Chemistry, University of Athens
A.G. GALINOS
Inorganic Chemistry, University of Patras
P. GEORGACOPOULOS
Pharmaceutical Technology, Univ. of Salonica
M.P. GEORGIADIS
Organic Medicinal and Agricultural Chemistry, Agricultural Univ. Athens

N. HADJICHRISTIDIS
Polymer Chemistry, University of Athens
E. HADJIOUDIS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"
E. KAMPOURIS
Polymer Chemistry, Tech. Univ. Athens
D. KIOUSSIS
Petroleum/Petrochem. Technology, Univ. Athens
P. KOUROUNAKIS
Pharmaceutical Chemistry, Univ. Salonica
N. KARAYANNIS
Nuclear Physics, Tech. Univ. Athens

G.P. KYRIAKAKOU
Physical/Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens

G. MANOUSSAKIS
Inorganic Chemistry, University of Salonica

I. MARANGOSIS
Chemical Mechanics, Tech. Univ. Athens

I. NIKOKAVOURAS
Photochemistry, C.N.R. "Democritos"

G. PAPAGEORGIOU
Biophysics, C.N.R. "Democritos"

V.P. PAPAGEORGIOU
Natural products, Tech. Univ. Salonica

M.J. SCULLIOS
*Environmental and Marine Chemistry
Univ. Athens*

G. SKALOS
Microanalysis, Tech. Univ. Athens

A. STAVROPOULOS
Industrial Technology, G.S.I.S., Piraeus

I. M. TSANGARIS
Biophysical Chemistry, Athens

G. TSATSARONIS
Food Chemistry / Technology, Univ. Salonica

G. VALCANAS
Organic Chemistry, Tech. Univ. Athens.

G.S. VASILIKIOTIS
Analytical Chemistry, Univ. Salonica

E.K. VOUDOURIS
Food Technology, University of Athens

I. VOURVIDOU-FOTAKI
Organic Chemistry, University of Athens

I. V. YANNAS
Mechanical Engineering, M. I. T., USA.

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens 147, Greece. Subscriptions are taken by volume at 300 drachmas for members and 500 drachmas for Corporations in Greece and 15 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request. Printed in Greece by Boukouris' Grafics.

Υπεύθυνος συμφώνως τῷ νόμῳ: Βασίλ. Καπούλας, Παπαδιαμάντη 25, Πάλ. Ψυχικό, Ἀθήναι.
Υπεύθυνος Τυπογραφείου: Α. Μπούκουρης, Ποταμού καὶ Ἀγῆς (17^ο χλμ. Ἐθν. Ὁδοῦ Ἀθηνῶν - Λαμίας), Νέα Κηφισιά.

CONTENTS

<i>Synthesis and study of the local anesthetic activity of Polysubstituted alkylamino-acetanilides (in French)</i> by <i>D. Lambrou</i> and <i>G. Tsatsas</i>	517
Formation of Cyclic Fatty Acids on the Elaidinization of Linseed Oil Fatty Acids Methylene Esters with Selenium (<i>in German</i>) by <i>A.N. Sagredos</i> and <i>V.P. Papageorgiou</i>	525
Preparation of Benzenedicarboxylic acid - bis - (2,3 - distearoyl) glyceril - esters as Model Alkyd Resins (<i>in German</i>) by <i>A.N. Sagredos</i> and <i>V.P. Papageorgiou</i>	531
REVIEW	
Ultrasound of 20K sec ⁻¹ to 500 Mc sec ⁻¹ frequency and low intensity may be absorbed by fluids (<i>in Greek</i>) by <i>J.M. Tsagaris</i> and <i>G.M. Tsagaris</i>	543

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE L'ACTION ANESTHÉSIQUE LOCALE D'ALCOYLAMINO-ACÉTANILIDES POLYSUBSTITUÉS.

D. LAMBROU et G. TSATSAS

Laboratoire de Pharmacie Chimique de l'Université d'Athènes, 104, rue Solonos, Athènes, Grèce
(Reçu le 7 Avril 1976)

Résumé

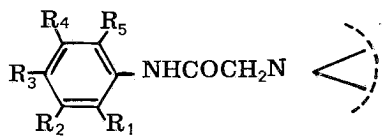
Les auteurs préparent une série d'anilides polysubstitués, répondant au schéma de Löfgren et ils les soumettent à une étude préliminaire de leur action anesthésique locale sur la cornée du lapin.

Introduction

Depuis l'introduction en thérapeutique de la lidocaïne¹ comme anesthésique local, de nombreux produits ont été décrits répondant au schéma de Löfgren: $\text{PhNHCOCH}_2\text{N}<$.² En effet, selon Löfgren, pour l'apparition d'une action anesthésique locale, il faut la présence de trois parties dans le molécule, soit la partie lipophile (en l'occurrence le noyau benzénique, substitué ou non), la partie hydrophile, qui est constituée par le reste d'une amine et une partie intermédiaire, pour la plupart une chaîne aliphatique, qui unit les deux précédentes. L'hypothèse qu'entre les deux extrémités (partie lipophile et partie hydrophile) du modèle ci-dessus il existe un équilibre^{3,4} responsable de l'apparition de l'action anesthésique locale, a incité les divers chercheurs à apporter plusieurs modifications au modèle initial de Löfgren, dans l'espoir d'arriver à l'anesthésique idéal. Jusqu'à ce moment, cependant, aucune de ces tentatives ne paraît être couronnée d'un succès complet. En effet, aucun des produits préparés au cours de ces essais ne paraît l'emporter sur la lidocaïne, qui reste toujours l'anesthésique local le plus réussi, celui qui comble le mieux, malgré ses quelques inconvénients, les exigences de la thérapeutique.

Mûs par la curiosité de constater les effets de l'introduction de plusieurs substituants dans la partie lipophile du modèle classique et par l'espoir de contribuer ainsi, dans la mesure de nos possibilités, aux nombreuses recherches effectuées sur les anesthésiques locaux, nous avons entrepris la préparation d'une série de composés nouveaux, caractérisés par la présence, en toutes ou presque toutes les positions du noyau benzénique, de substituants tant donneurs que récepteurs d'électrons.

C'est ainsi que les produits préparés au cours du présent travail correspondent à la formule générale (I):



(I)

dans laquelle:

$\text{R}_1 = \text{OCH}_3, \text{H}, \text{OH}$.

$\text{R}_2 = \text{Cl}, \text{H}$.

$\text{R}_3 = \text{H}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{NO}_2$

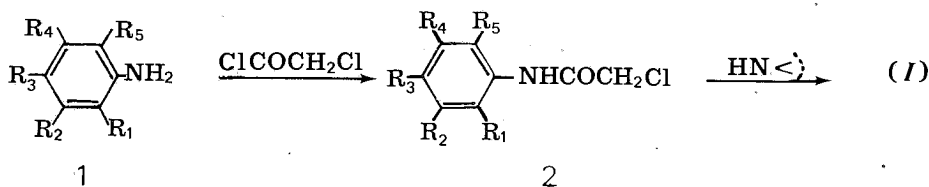
$\text{R}_4 = \text{Cl}, \text{CH}_3$

$\text{R}_5 = \text{H}, \text{Cl}$.

$\text{N}< =$ le reste d'une amine aliphatique ou hétérocyclique.

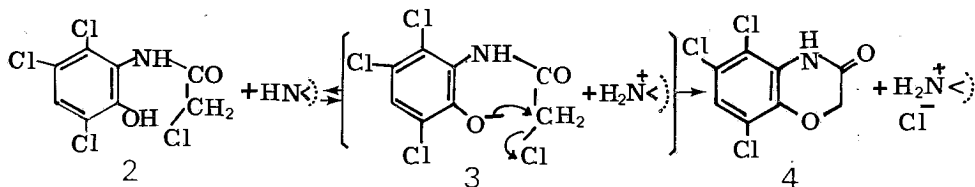
Pour accéder à ces produits nous avons utilisé la méthode générale décrite par Foye⁴ que nous avons modifiée dans certains cas et selon laquelle on fait agir le chlorure de chloracétyle sur les anilines polysubstituées, 1, préparées par des méthodes décrites dans la littérature⁵ ou prises dans le commerce, puis on fait condenser les chloracétanilides, 2, ainsi obtenus sur de diverses amines, aliphatiques ou hétérocycliques (voir schéma I). Les produits désirés de formule (I) sont ainsi isolés sous forme de bases qui sont aisément transformées en chlorhydrates.

SCHÉMA I



Au cas où l'aniline, 1, employée porte, en position ortho (R₁ ou R₅) par rapport à la fonction amine, un groupe phénolique libre, les rendements en produit final de formule (I) ne sont point satisfaisants et varient considérablement (14-56%), suivant l'amine mise en oeuvre, tandis que l'on obtient, dans tous les cas un produit secondaire cyclique, dérivé de la benzoxazine -1,4,⁶⁻⁸ qui se forme par déshydratation entre l'hydroxyle phénolique et le chlore en position -ω du produit 2. Un exemple de cette cyclisation est donné dans le schéma II.

SCHÉMA II



Si l'on utilise la diéthylamine (pK_b = 2,89), la réaction suivant le schéma II est quantitative. Le même produit se forme par action d'une solution à 10% d'hydroxyde de sodium sur le chloracétanilide. Le produit 4 est identique dans tous les cas (même point de fusion, analyse élémentaire, spectre IR) et correspond à l'oxo-3-benzoxazine-1,4 substituée.

Ceux des chlorhydrates des bases (I) qui sont solubles dans l'eau ont été essayés pour l'action anesthésique locale sur la cornée du lapin, par la méthode classique⁹. Dans la tableau III on donne la durée de l'anesthésie locale en comparaison à la lidocaïne, et à diverses concentrations. Les produits N^{ow} 16-20 et 25-28 sont dépourvus d'activité, même à la concentration de 4%. Les chlorhydrates des substances N^{ow} 2, 4-7, 12-14, 21-24 et 29-31 n'ont pas pu être examinés, étant insolubles dans l'eau.

Partie Experimentale

Les points de fusion ont été pris dans l'appareil de Büchi et ne sont pas corrigés. Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., que nous remercions vivement. Les résultats des analyses se trouvent dans les limites traditionnelles. Les spectres IR ont été pris dans le nujol dans un appareil de Beakmann IR-20, entre 1690 et 1700 cm^{-1} .

1. Anilines polysubstituées, 1⁵.

Des sept anilines polysubstituées employées (voir leurs N-chloracétyle-dérivés dans le tableau I) nous avons préparé les trois, en partant du trichloro-3,4,6 phénol et suivant les instructions de H. Harrinson *et al*⁵, soit:

— la trichloro-3,4,6 o-anisidine (1, $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{Cl}$).

edt=80% F=61-63° (Litt.⁵ F=61-62°)

— La tétrachloro-3,4,5,6 o-anisidine (1, $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{Cl}$).
rdt=77% F=95-97° (Litt.⁵ F=95-97°).

— La trichloro-3,4,6 bromo-5 o-anisidine (1, $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = R_4 = R_5 = \text{Cl}$, $R_3 = \text{Br}$).

rdt=98% F=101-103° (Litt.⁵ F=101°).

Les quatres autres anilines ont été prises dans le commerce.

2. Chloracétanilides polysubstitués, 2⁴.

0,1 mole d'aniline polysubstituée, 1, en solution dans 100 ml de benzène anhydre, est additionnée de 0,11 mole de chlorure de chloracétyle. Le mélange est soumis à l'ébullition durant 30 min., puis le solvant est éliminé sous pression réduite.

Le résidu se prend en masse et est recristallisé soit dans le benzène anhydre soit dans le mélange benzène/éther de petrole.

Les chloracétanilides préparés comme il vient d'être décrit, figurent dans le tableau I avec leurs constantes et analyses.

3. N-Alcoylamino-acétanilides polysubstitués, (I).

La solution de 0,01 mole de N-chloracétanilide polysubstitué, 2, dans 50 ml de propanol est additionnée de 0,03 mole d'une amine secondaire (aliphatique ou hétérocyclique) et le mélange est chauffé sous réfrigérant à reflux pendant 8 heures. Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu alcalinisé à l'aide d'une solution de carbonate alcalin et extrait à l'éther. Les solutions étherées sont ensuite agitées, à plusieurs reprises avec l'acide chlorhydrique à 10% en vue d'enlever les produits basiques. La couche étherée (A) est mise à part lorsque R_1 ou $R_5 = \text{OH}$, étant donné que, dans ce cas elle contient le produit cyclique, dérivé de la benzoxazine-1,4 dont il a déjà été question. Les solutions acides sont de nouveau alcalinisées et la base libérée est extraite à l'éther. Les extraits étherés, dûment lavés et séchés, sont évaporés à sec sous pression réduite et le résidu, repris par une petite quantité d'éthanol, est transformé en chlorhydrate, à l'aide de gaz chlorhydrique dissous dans l'éther anhydre. Les chlorhydrates obtenus sont recristallisés dans le méthanol, l'éthanol ou le mélange éthanol absolu/éther anhydre.

Les conditions opératoires décrites plus haut ont subi, dans certains cas, quelques modifications et notamment:

— pour les produits 14, 15, 17-20, 22-24 et 26-29, la réaction a eu lieu dans le benzène anhydre au lieu du propanol.

— les produits 1, 6, 11, 16, 21, 25 et 30 ont été pris par dissolution du chloracétanilide, 2, approprié dans l'alcool absolu, addition d'une solution alcoolique de triméthylamine à 33% et chauffage du mélange dans l'autoclave, durant 2-3 heures.

Les produits de formule générale (I) préparés au cours du présent travail, sont rassemblés au tableau II, avec leurs analyses et constantes.

4. Trichloro-5, 6, 8 oxo -3 benzoxazine -1,4. 4

Nous décrivons ci-après l'isolement du produit cyclique, dérivé de la benzoxazine-1, 4, formé au cours du présent travail dans les cas, où le chloracétanilide, 2, employé, contenait un hydroxyle phénolique en position ortho par rapport à la fonction amine.

La solution éthérée (A), qui reside après l'élimination des produits basiques de la réaction précédente lavée à l'eau, séchée et évaporée à sec, abandonne un résidu qui, recristallisé dans le benzène anhydre, fond à 226-228°. Ce même produit a été isolé invariablement dans tous les cas où le chloracétanilide, 2, employé, était le trichloro-3, 5, 6 hydroxy-2N-chloracétanilide (2, R₂ = R₄ = R₅ = Cl, R₁ = OH). Ce qui variait, était le rendement en produit cyclique, qui dépendait de l'amine utilisée pour la condensation finale.

La structure de ce dérivé, c'est à dire le fait qu'il s'agit d'une benzoxazine-1,4 substituée, a été confirmé par l'analyse élémentaire, le spectre IR et la constatation que le chauffage du chloracétanilide cité plus haut avec une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium, conduit à ce même produit, comme on peut conclure par la comparaison des points de fusion, des constantes physiques et des spectres.

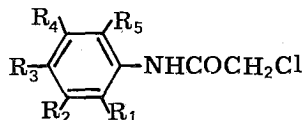
Analyse:

C₈H₄Cl₃NO₂: Calc. %: C = 38,0, H = 1,6, Cl = 42,1, N = 5,6
Tr %: 38,1 1,8 42,3 5,6

Spectre IR: (Nujol) cm⁻¹ 1700 (c=O) 3200 (-NH-)

L'absorption du carbonyle de cet amide cyclique apparaît distinctement dans la région des 1700 cm⁻¹. Des phénomènes analogues d'absorption du carbonyle d'un amide cyclique, dans cette région ont été signalés par D. Sullivan *et al.*¹⁰, tandis que G. Thuillier et ses collaborateurs¹¹ ont constaté un comportement pareil chez les benzoxazine -1,4-ones-3.

TABLEAU I.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Rdt %	F°C	Formule moléculaire	Analyse							
								C%		H%		N%		Cl%	
								Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	87	183-185	C ₉ H ₇ ClNO ₂	35,6	04,8	2,3	2,5	4,6	4,7	46,8	46,8
OCH ₃	Cl	Br.	Cl	Cl	98	198-200	C ₉ H ₆ BrCl ₄ NO ₂	28,3	28,3	1,5	1,4	3,7	3,7	—	—
OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	96	196-198	C ₉ H ₆ Cl ₅ NO ₂	32,0	31,9	1,8	1,8	4,1	4,2	52,5	52,4
H	Cl	OH	Cl	H	82	162-164	C ₈ H ₆ Cl ₃ NO ₂	37,7	37,7	2,3	2,4	5,5	5,6	41,8	41,8
OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	94	152-154	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ O ₄	46,4	46,6	4,2	4,3	10,8	10,9	13,7	13,8
OCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	Cl	70	171-173	C ₉ H ₆ Cl ₄ N ₂ O ₄	31,2	31,2	1,7	1,8	8,0	8,1	40,7	40,6
OH	Cl	H	Cl	Cl	87	151-153	C ₈ H ₅ Cl ₄ NO ₂	33,2	33,4	1,7	1,8	4,8	4,9	49,0	49,1

TABLEAU II.



No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	NR'R''	Rdt ^a %	F ⁰ C ^b	Formule moléculaire	Analyse					
										C%		H%		N%	
										Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
1	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	Me ₂ N	74	270-272*	C ₁₁ H ₁₃ BrCl ₄ N ₂ O ₄	30,9	31,0	3,1	3,2	6,5	6,5
2	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	Et ₂ N	62	245-247*	C ₁₃ H ₁₇ BrCl ₄ N ₂ O ₄	34,3	34,2	3,8	3,8	6,2	6,2
3	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	C ₅ H ₁₀ N	40	219-221*	C ₁₄ H ₁₇ BrCl ₄ N ₂ O ₄	36,0	35,9	3,6	3,6	6,0	6,2
4	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	C ₄ H ₈ NO	33	222-224*	C ₁₃ H ₁₅ BrCl ₄ N ₂ O ₄	32,3	32,3	3,2	3,3	5,9	5,8
5	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	C ₄ H ₈ N	53	294-296*	C ₁₃ H ₁₅ BrCl ₄ N ₂ O ₄	34,5	34,6	3,3	3,4	6,2	6,2
6	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Me ₂ N	86	270-272*	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₅ N ₂ O ₂	34,5	34,4	3,4	3,4	7,3	7,3
7	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Et ₂ N	68	236-238*	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₅ N ₂ O ₂	38,0	37,9	4,1	4,3	6,8	6,9
8	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	C ₅ H ₁₀ N	43	207-209	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₅ N ₂ O ₂	39,8	39,6	4,0	4,1	6,6	6,6
9	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	C ₄ H ₈ NO	97	203-205	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₅ N ₂ O ₃	36,8	36,6	3,5	3,6	6,6	6,7
10	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	C ₄ H ₈ N	39	220-222*	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₅ N ₂ O ₃	38,2	38,1	3,7	3,9	6,8	6,9
11	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	Me ₂ N	80	225-227*	C ₁₁ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₂	37,9	37,7	4,0	4,1	8,0	8,1
12	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	Et ₂ N	64	173-175	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₂	41,5	41,5	4,8	4,9	7,4	7,5
13	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	C ₅ H ₁₀ N	56	232-234*	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₂	43,9	43,8	4,6	4,5	7,2	7,3
14	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	C ₄ H ₈ NO	77	202-204*	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₃	40,0	39,9	4,1	4,2	7,1	7,0
15	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	C ₅ H ₈ N	89	193-195*	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₂	41,7	41,8	4,3	4,5	7,5	7,5
16	H	Cl	OH	Cl	H	Me ₂ N	54	242-244*	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	40,0	40,0	4,3	4,2	9,3	9,4
17	H	Cl	OH	Cl	H	Et ₂ N	36	238-240*	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₂	43,9	43,9	5,2	5,3	8,5	8,6
18	H	Cl	OH	Cl	H	C ₅ H ₁₀ N	41	248-250*	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₂	45,9	45,9	5,0	5,1	8,2	8,3
19	H	Cl	OH	Cl	H	C ₄ H ₈ NO	30	241-243*	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	42,2	42,3	4,4	4,2	8,2	8,2
20	H	Cl	OH	Cl	H	C ₄ H ₈ N	31	232-234*	C ₁₂ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₃	44,2	44,3	4,6	4,6	8,6	8,5
21	OH	Cl	H	Cl	Cl	Me ₂ N	69	251-253*	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₄ N ₂ O ₂	35,9	36,0	3,6	3,6	8,4	8,4
22	OH	Cl	H	Cl	Cl	C ₅ H ₁₀ N	14	243-245*	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₄ N ₂ O ₂	41,7	41,8	4,3	4,3	7,4	7,5
23	OH	Cl	H	Cl	Cl	C ₄ H ₆ NO	21	224-226*	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₃	38,3	38,2	3,7	3,6	7,4	7,2
24*	OH	Cl	H	Cl	Cl	C ₄ H ₈ N	56	249-250*	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₄ N ₂ O ₂	40,0	40,1	3,9	3,8	7,7	7,8
25	OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	Me ₂ N	99	224-226*	C ₁₂ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	47,4	47,3	5,9	6,0	13,8	13,9
26	OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	Et ₂ N	84	212-214*	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ O ₄	50,6	50,7	6,6	6,8	12,6	12,6
27	OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	C ₅ H ₁₀ N	70	214-216*	C ₁₅ H ₂₂ ClN ₃ O ₄	52,4	52,6	6,4	6,6	12,2	12,3
28	OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	C ₄ H ₈ NO	90	239-240*	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₃ O ₅	48,6	48,8	5,8	5,8	12,1	12,2
29	OCH ₃	H	NO ₂	CH ₃	H	C ₄ H ₈ N	73	232-234*	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₃ O ₄	50,9	50,9	6,1	6,2	12,7	12,6
30	OCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	Cl	Me ₂ N	81	242-244*	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₄ N ₃ O ₄	33,6	33,4	3,3	3,4	10,6	10,5
31	OCH ₃	Cl	NO ₂	Cl	Cl	Et ₂ N	60	225-227*	C ₁₃ H ₁₇ Cl ₄ N ₃ O ₄	37,0	37,1	4,0	4,2	9,9	10,0

^aRendement calculé sur le chloracétamide. ^bAprès recristallisation dans le méthanol, l'éthanol absolu ou dans un mélange éthanol absolu-éther anhydre.

*Le produit fond avec décomposition.

**Il faut noter que nous avons pas réussi à condenser le trichloro-3,5,6 hydroxy-2 N-chloracétamide sur la diéthylamine, cette dernière provoquant la cyclisation totale du N-chloracétamide.

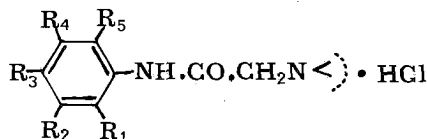
Partie Pharmacologique

Essai de l'activité anesthésique locale sur la cornée du lapin.⁹

Les solutions des chlorures des acétanilides basiques substitués décrits dans le présent travail, ont été préparées dans le sérum physiologique et une quantité de 0,25 ml de solution était posée chaque fois sur la cornée du lapin. Nous avons essayé trois concentrations pour chaque produit, soit, 0,25%, 0,5% et 1%. Les solutions employées présentaient un pH de 3,8 à 4,8. Si l'on essaie d'obtenir des solutions moins acides, par neutralisation au bicarbonate, les bases précipitent. L'observation du réflexe de la cornée se faisait toutes les deux minutes, une fois l'anesthésie établie.

Dans le tableau III on peut trouver les résultats de cette étude pharmacologique préliminaire. Les produits totalement dépourvus d'action anesthésique locale, ainsi que ceux qui n'ont pas pu être examinés à cause de l'insolubilité de leurs chlorures dans l'eau, ne sont pas du tout signalés dans ce tableau.

TABLEAU III: Durée de l'anesthésie sur la cornée



No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	-N<>	Temps en minutes		
							Solution		
							0,25%	0,5%	1%
1	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	-N(C ₂ H ₅) ₂	3,5	12,6	25
3	OCH ₃	Cl	Br	Cl	Cl	-N	8,9	22,5	30
8	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	-N	4,2	17,2	26,8
9	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	-N	5	14	25
10	OCH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	-N	3,3	12,3	25
11	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	-N(CH ₃) ₂	2,8	9,8	22,5
15	OCH ₃	Cl	H	Cl	Cl	-N	3,5	18,4	25
Chlorhydrate de lidocaine								16,8	

Abstract

Synthesis and study of the local anesthetic activity of Polysubstituted alkylamino-acetanilides.

The synthesis of polysubstituted alkylamino-acetanilides on the aromatic moiety with electron donor and acceptor groups, as well as the preliminary evaluation of the local anesthetic activity on the rabbits cornea, are described in this study.

Key words: polysubstituted alkylamino-acetanilides, anesthetic activity, rabbits cornea.

Περίληψις

Σύνθεσις καὶ μελέτη τῆς τοπικῆς ἀναισθητικῆς δράσεως τῶν πολυῦποκατεστημένων ἀλκοῦλαμινο-ἀκετανιλιδίων.

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν περιγράφεται ἡ σύνθεσις πολυῦποκατεστημένων ἀλκοῦλαμινο-ἀκετανιλιδίων εἰς τὸν ἀρωματικὸν πυρρήνα, με δμάδας δότας ἢ δέκτας ἠλεκτρονίων, ὡς καὶ τὰ ἀποτελέσματα τῆς προκαταρκτικῆς ἐκτιμήσεως τῆς τοπικῆς ἀναισθητικῆς δράσεως αὐτῶν, ἐπὶ τοῦ κερρατοειδοῦς τοῦ ὀφθαλμοῦ κονίκλου.

Bibliographie

1. Löfgren, N.: *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, **28**, 30 (1946).
2. (a) Hack, V.: *Ces. Farm.* **2**, 159 (1953); *Chem. Abstr.*, **49**, 2030 f (1955).
(b) Löfgren, N. Tegnér, C. et Takman, B.: *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1742 (1957).
(c) Löfgren, N. Tegnér, C.: *ibid.*, **14**, 486 (1960).
3. Löfgren, N.: "Studies of local anesthetics, Xylocaine, a new synthetic drug" Ivar Haeggström, Stockholm, p. 152, (1948).
4. Foye, W.O., Levine, H.B. et McKenzie, W.L.: *J. Med. Chem.*, **9**, 61 (1966).
5. Harrinson, W. Peters, A.T. et Rowe, F.M.: *J. Chem. Soc.*, 235-37 (1943).
6. Jacobs, W., Heidelberger, M. et Rolf, J.: *Ann. Chem. Soc.*, **41**, 458, (1919).
7. Tsatsas, G., Tsakotelis, P. et all.: *Ann. Pharm. Fr.*, **28**, 135-146, (1970).
8. Aschan, O: *Ber.*, **20**, 1523 (1887).
9. Abou-ouf, A.A., Youssef A.E. et Abdel Kader M.A.: *J. Med. Chem.*, **14**, 445 (1971).
10. Sullivan, D.G.O., Sadler, P.W.: *J. Chem. Soc.*, 1916, (1957).
11. Thuiller, Laforest, G.J. et all.: *Chim. Ther.*, **10**, 37 (1975).

BILDUNG CYCLISCHER FETTSÄUREN BEI DER ELAIDINIERUNG VON LEINÖLFETTSÄUREMETHYLESTER MIT SELEN

A.N. SAGREDOS und V.P. PAPAGEORGIU

Lehrstuhl für Organische Chemie, Abteilung für Chemieingenieurwesen Universität Thessaloniki, Griechenland

(Erhalten am 1 Februar, 1977)

Zusammenfassung

Bei der Behandlung von Leinölfettsäuremethylester mit Selen bei 205-215°C wird der Linolensäuremethylester in ein Gemisch von geradkettigen und cyclischen C₁₈-Fettsäuremethylestern umgewandelt. Aus den geradkettigen C₁₈-Fettsäuremethylestern wurde in ca. 1% Ausbeute Linolenelaidinsäure über das Hexabromid isoliert und durch UV- und IR-Spektrum sowie oxydative Aufspaltung der Doppelbindungen in ihrer Struktur bestätigt. Es wird dabei eine GLC-Methode zur Bestimmung der bei der Aufspaltung entstehende Carbonsäuren angegeben.

Bei den cyclischen C₁₈-Fettsäuremethylestern, die in einer Ausbeute von 5-8% anfielen, handelte es sich lt. GLC, UV- und IR-Spectrum um eine Mischung von überwiegend ω-(o-Alkylphenyl) carbonsäuremethylester und ω-(2-Alkylcyclohexadienyl) carbonsäuremethylester.

Abkürzungen:

GLC: Gaschromatographie

UV: Ultraviolett

IR: Infrarot

JZ: Jodzahl

VZ: Verseifungszahl

Sdp.: Siedepunkt

Schmp.: Schmelzpunkt

Abb.: Abbildung

lt.: laut

DGF: Deutsche Gesellschaft für Fettforschung

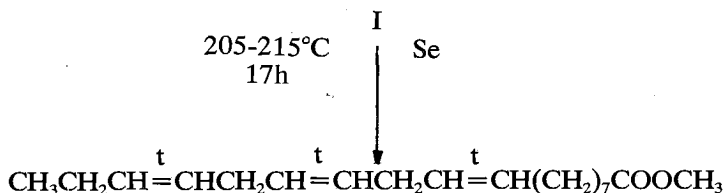
C_{x;a}: x: Anzahl der Kohlenstoffatome der Fettsäure a: Anzahl der Doppelbindungen

Einleitung

Die Elaidinierung von 9cis, 12cis, 15cis-Octadecatriensäure (Linolensäure) mit Selen soll, nach unseren Vorstellungen über die Wirkung von Metallkatalysatoren auf ungesättigte Fettsäuren,¹ neben der Bildung von 9trans, 12trans, 15trans-Octadecatriensäure² (Linolenelaidinsäure) auch zur Cyclisierung und Bildung von aromatischen C₁₈-Fettsäuren³ führen. Um es festzustellen, haben wir Leinölfettsäuremethylester in Anlehnung an die Methode von Kass² et al. mit Selen elaidiniert und die Reaktionsprodukte auf ihre Zusammensetzung untersucht.

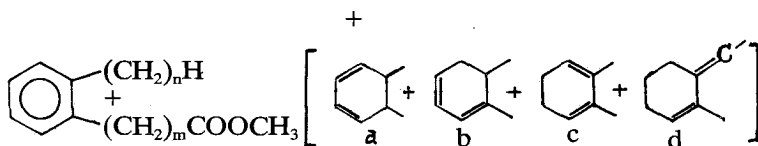
Diskussion der Ergebnisse

Bei der 17-stündigen Elaidinierung von Leinölfettsäure-Methylester mit Selen bei 205-215°C wurde die gesamte Linolensäure (I), teils in Linolenelaidinsäure² (II) und teils in andere Stereoisomere umgewandelt (s. Gleichung):



II
+

isomere Octadecatriensäuremethylester



III
 $n+m = 11$

IV

Linolenelaidinsäure wurde über das Hexabromid² in einer Ausbeute von ca. 1%, bezogen auf Linolensäuremethylester, isoliert. Die Reinheit der durch Umkristallisieren gereinigten Säure betrug lt. GLC ca. 93%⁴. Die Position der Doppelbindungen wurde durch oxydative Aufspaltung mit $\text{KMnO}_4/\text{NaJO}_4$ und Gaschromatographie der entstandenen Carbonsäuren bestimmt. Dabei wurden Azelainsäure und Propionsäure identifiziert. Um die Propionsäure gaschromatographisch nachzuweisen, haben wir die von Kummel⁵ angegebene Aufarbeitungsvorschrift modifiziert und die Carbonsäuren nach Veresterung mit Diazomethan in äther. Lösung untersucht. Malonsäure wird unter den Oxydationsbedingungen weiter abgebaut⁵.

Die Linolenelaidinsäure (II) zeigt im IR-Spektrum eine sehr starke Bande bei 965 cm^{-1} , charakteristisch für isoliert trans-Doppelbindungen. Im Dien- bzw. Trien-Bereich zeigte sie keine Absorption, liess sich aber mit 6,5% KOH-Äthylenglykol-Lösung^{6,7} isomerisieren; danach traten Absorptionsmaxima bei 232,5 und 268 nm auf. Daneben waren Spuren von Tetraenen nachweisbar, die bei der Entbromierung entstanden sein könnten.

Ausser der Fettsäure II und anderen linearen isomeren octadecatriensäuren entstanden unter der Einwirkung von Selen ca. 5,6% Fettsäuremethylester, die kein Addukt mit Harnstoff⁷ bildeten.

Es handelte sich dabei lt. GLC, IR- und UV-Spektrum um eine Mischung von ω -(o-Alkylphenyl) carbonsäuremethylestern (III) (Abb. 1a, Aromaten-Bande bei 750 cm^{-1})^{6,8,9} und anderen cyclischen C_{18} -Fettsäuremethylestern.

Letztere bestehen den spektrometrischen Daten zufolge hauptsächlich aus ω -(2-Alkylcyclohexadienyl) carboxsäuremethylester (IVa-c) (IR-Bande bei 695 cm^{-1} , UV-Absorptions-schulter bei ca. 265 cm^{-1}) und aus konjugierten Dienen mit semicyclischen Doppelbindungen (IVd) (IR-Bande bei ca. 600 cm^{-1} , UV-Absorptionsmaximum bei $239,5\text{ nm}$)^{8,10,11}.

Bei Verlängerung der Reaktionsdauer von 17 auf 24 h sank bei gleichbleibender Reaktionstemperatur die Ausbeute an Linolenelaidinsäure, während der Anteil an cyclischen Fettsäuremethylestern (Harnstoffnichtaddukt⁷) von ca. 5,6% auf ca. 8,6% anstieg. Zugleich nahm der Gehalt an Aromaten III im Harnstoffnichtaddukt lt. IR-Spektrum (Abb. 1b, Aromaten-Bande bei 750 cm^{-1}) wesentlich zu⁸. Das Selen verschiebt offenbar bei längerer Reaktionsdauer das Gleichgewicht zugunsten von cyclischen Fettsäuremethylestern und insbesondere von Aromaten III¹ und liefert deshalb keine befriedigende Ausbeute an Linolenelaidinsäure.

Experimenteller teil

Elaidinierung mit Selen

475 g Leinölfettsäuremethylester (ca. 54% Linolensäuremethylester enthaltend, JZ = 181) wurden mit 1% Selen (grau, Pulver) bei $205\text{-}215^\circ\text{C}$ 17 h unter N_2 -atm. gerührt. Das Produkt wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung gekocht, mit heissem Wasser gewaschen und anschliessend destilliert. Methylester-Destillat = 79%, bezogen auf einges. Ester; $\text{Sdp}_{0,8} = 156\text{-}180^\circ\text{C}$.

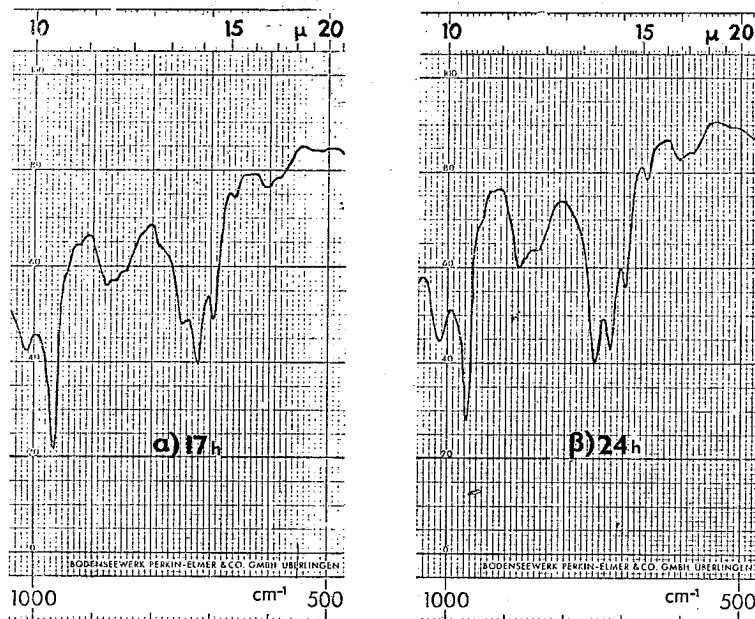


ABB 1.: IR-Spektrum von 2, Nichtaddukt aus elaidinierten Leinölfettsäure-Me; Se, $205\text{-}215^\circ\text{C}$.

Harnstoffadduktierung⁴

Das Methylester-Destillat wurde zweimal mit Harnstoff adduktiiert.

1. Adduktierung:

Ansatz: 354 g Methylester-Destillat
 1060 03Harnstoff
 3,5 1 Methanol
 1 h bei 10°C

1. Addukt = 185 g

GLC (Bedingungen: 50-m-Kapillare; Diäthylenglykoladipat, Temperatur = 170°C): C_{16:0}-Me = 13,4%, C_{18:0}-Me = 7%, C_{18:1}-Me = 40%, isomere C_{18:2}-Me = 14,5%, isomere C_{18:3}-Me = 19,2%.

1. Nichtaddukt = 162 g

2. Adduktierung:

Je ca. 10 g vom 1. Nichtaddukt wurden über eine Harnstoffsäule adduktiert.⁷

2. Addukt = 134 g

GLC (Bedingungen wie beim 1. Addukt): C_{18:1}-Me = 5%, isomere C_{18:2}-Me = 14%, isomere C_{18:3}-Me = 81%.

2. Nichtaddukt = 25 g (ca. 5,6%, bezogen auf einges. Leinölfettsäuremethylester)

UV-Spektrum⁶: λ_{\max} = 238,5 nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 99)

und Schulter bei ca. 245 und ca. 265 nm.

IR-Spektrum (Abb. 1a): starke COOR-Bande bei 1735 cm⁻¹, mittelstarke trans-Olefin-Bande bei 965 cm⁻¹, schwache Bande bei 695 cm⁻¹ (1,2-disubst. Cyclohexadiene),⁶ schwache Bande bei 750 cm⁻¹ (o-Substitution) und schwache Bande bei 605 cm⁻¹. JZ (Wijs): 140,6

GLC-Zusammensetzung nach Hydrierung mit Pd/C bei 60°C: Stearinsäuremethylester = 8%, ω -(2-Alkylcyclohexyl) carboxsäuremethylester = 70%, ω -(o-Alkylphenyl) carboxsäuremethylester (III) = 22%.⁶

GLC-Zusammensetzung von Aromaten III (Zuordnung nach lit. 6 und 9).

n (siehe Formel III):	1	2	3	4	5	6+7	8-11
(Flächen-%)	4,1	23,3	34,0	26,5	7,0	3,9	1,2

In einem 2. Ansatz mit 24 h Reaktionsdauer fielen ca. 8,6% Harnstoffnichtaddukt an, bezogen auf Leinölfettsäuremethylester. Das IR-Spektrum dieses Nichtaddukts zeigte eine mittelstarke Bande bei 750 cm⁻¹ (Abb. 1b).

UV-Spektrum: λ_{\max} = 237 nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 89) und Schulter bei 245 nm und 265 nm.

GLC: Stearinsäuremethylester = 13,4%, ω -(2-Alkylcyclohexyl) carboxsäuremethylester = 67%, III = 19%.

Linolenelaidinsäure-hexabromid

Die Fettsäuremethylester aus dem 1. und 2. Addukt wurden vereinigt und mit 50% igem KOH-Überschuss (berechnet aus der VZ) in Äthanol über Nacht Kaltverseift. Nach Ansäuern wurden die freien Fettsäuren (300 g) mineralisäurefrei gewaschen nach Trocknung in der 2,5-fachen Menge Äther aufgenommen und bei 0°C tropfenweise mit Brom bis zur Sättigung versetzt.

Die Bromide wurden nach 20 h abgenutscht und mit Petroläther gewaschen: 27,2 g. Nach Kochen mit Petroläther und Umkristallisieren aus Aceton fielen 10,6 g mit Schmp. = 169,5-171°C (Lit. 2): Schmp. = 169-170°C) an. Ausbeute = 1,6% d. Th., bezogen auf Linolensäuremethylester.

Aus dem 24-h-Ansatz wurde eine Ausbeute von ca. 0,7% d. Th. an Hexabromid erhalten.

Linolenelaidinsäure

9,6 g Linolenelaidinsäure-hexabromid wurden in 380 ml Äther gelöst und mit 2 ml konz. HCl und 4,8 g Zinkstaub 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abfiltrieren der festen Anteile wurde das Produkt ausgeäthert und mineralisäurefrei gewaschen. Es fielen 3,4 g mit Schmp. = 25-27°C an. Nach Umkristallisieren aus Petroläther bei -23°C wurden 2,2 g mit Schmp. = 27,5-29,2°C erhalten (Lit. 2: Schmp. = 29-30°C). Ausbeute = 1,0% d. Th., bezogen auf Linolenfettsäuremethylester.

UV-Spektrum: keine Absorption im Dien- und Trien-Bereich. UV-Spektrum nach Isomerisierung (DGF-Einheitsmethode)¹³: λ_{\max} = 232,5 nm mit $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 266, 267,5 nm mit $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 238 (Trien-Maximum) und 313,5 nm mit $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 1,2.

IR-Spektrum: sehr starke trans-Olefin-Bande bei 965 cm^{-1} , sehr starke COOH-Bande bei 1715 cm^{-1} .

GLC nach Veresterung mit CH_2N_2 (Bedingungen s. 3.2.): ca. 93% Linolenelaidinsäuremethylester.

Oxydation von Linolenelaidinsäure mit $\text{KMnO}_4/\text{NaJO}_4$

Die Methode von Kuemmel⁵ wurde wie folgt modifiziert:

Ansatz: 100 mg Linolenelaidinsäure (berechnet JZ = 273),
gelöst in
50 ml tert.-Butanol
61,3 ml einer wässrigen Lösung von 0,0975 n NaJO_4 und
0,0025 n KMnO_4
11 mg K_2CO_3
5 h Rühren bei Raumtemperatur

Nach Reduktion des Oxydationsmittels mit Natriumhydrogensulfit Lösung wurde das Oxydationsprodukt mit 1,5 g KOH versetzt und von Wasser und tert.-Butanol durch Destillation befreit. Nach Ansäuern des Rückstandes mit 8 ml 10% iger H_2SO_4 wurden die freien Carbonsäuren mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde auf ca. 5-10 ml eingengt und anschliessend mit Diazomethan verestert.

GLC der Methylester (Bedingungen: 3% Apiezon L auf Aeropak 30. Säule: 1,5 m Länge, 2 mm Ø; Temperatur: 180°C. 3% Reoplex 400. Säule: 1,0 m Länge, 2 mm Ø; Temperaturprogramm: 30-180°C, 4°C/min).

Auf Apiezon: Hauptkomponente Azelainsäure-dimethylester, daneben Spuren von C_8 -Dimethylester und C_{10} -Dimethylester. Auf Reoplex: Hauptkomponente C_9 -Dimethylester und Propionsäure methylester, daneben Spuren von C_8 - und C_{10} -Dimethylester sowie Spuren von C_4 -, C_6 -, C_8 -, C_{10} -, C_{12} - und C_{16} -Methylester.

Abstract*Formation of Cyclic Fatty Acids on the Elaidinization of Linseed Oil Fatty Acids Methylesters with Selenium.*

By elaidinization with selenium of linseed oil fatty acids methylesters at 205-215°C, the linolenic acid methylester is converted in a mixture of aliphatic isomeric and cyclic C_{18} -fatty acids methylesters.

Linolenelaidic acid was isolated from this mixture through its hexabromide in 1%

yield, and its structure was identified through UV and IR spectroscopy as well as through determination of the positions of its double bonds after oxidation with kaliumpermanganate/natriumperiodate. For the determination of carboxylic acids which are formed by the cleavage of the double bonds a GLC method is given. The methylesters of C₁₈-cyclic acids were isolated in 5-8% yield and identified through GLC analysis, UV and IR spectroscopy as a mixture mainly of methylesters of ω-(o-alkylphenyl)- and ω-(2-alkylcyclohexadienyl)-carboxylic acids.

Key words: Linolenic acid, linolenelaidic acid, linolenelaidic acid hexabromide, ω-(o-alkylphenyl) carboxylic acid methylester, ω-(2-alkylcyclohexadienyl) carboxylic acid methylester, urea column, urea no adduct, urea adduct, kaliumpermanganate/natriumperiodate oxidation, fatty acid methylester.

Περίληψη

Παρασκευή κυκλικών λιπαρών οξέων κατά την ελαϊδινίωση των μεθυλεστέρων του Λινολενικού Όξέος με Σελήνιο

Κατά την ελαϊδινίωση με σελήνιο των μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων του λινελαίου σε θερμοκρασία 205-215°C, ο μεθυλεστέρας του λινολενικού οξέος μετατρέπεται σε μίγμα άκυκλων ισομερών και κυκλικών C₁₈-λιπαρών μεθυλεστέρων.

Από τους άκυκλους λιπαρούς μεθυλεστέρες απομονώθηκε το λινολενικοελαϊδινικό οξύ, διά μέσου του έξαβρωμιδίου του, με απόδοση 1% και ή δομή του ταυτοποιήθηκε με UV και IR φασματοσκοπία καθώς και με οξειδωτική διάσπαση και προσδιορισμό των θέσεων των διπλών δεσμών. Για τον προσδιορισμό των καρβοξυλικών οξέων που σχηματίζονται κατά την διάσπαση δίνεται μέθοδος GLC ανάλυσης.

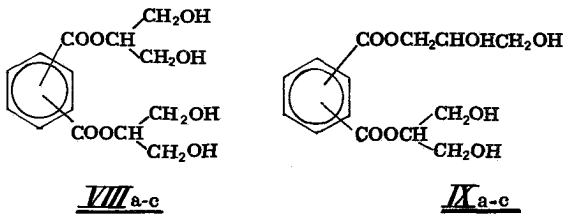
Οί μεθυλεστέρες των C₁₈-κυκλικών οξέων απομονώθηκαν με απόδοση 5-8% και με τη βοήθεια GLC ανάλυσης, UV και IR φασματοσκοπίας αποδείχθηκε ότι αποτελούν μίγμα μεθυλεστέρων των ω-(ο-άλκυλοφαινυλο)-καρβοξυλικών οξέων και των ω-(2-άλκυλο-κυκλοεξαδιενυλο)-καρβοξυλικών οξέων.

Literatur

- 1 Von Mikusch, J.D., und Sagredos, A.N.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 73, 384 (1971)
- 2 Kass, J.P., Nichols, J. und Burr, G.O.: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1060 (1941).
- 3 Teeter, H.M., Bell, E.W. und Danzig, M.J.: *J. Org. Chem.* 23, 1156 (1968).
- 4 Litchfield, C. Reiser, R. und Isbell, A.F.: *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 40, 302 (1963).
- 5 Kummel, D.F.: *Anal. Chemistry* 36, 426 (1964).
- 6 Sagredos, A.N.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 71, 863 (1969).
- 7 Sagredos, A.N.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 69, 707 (1967).
- 8 Sagredos, A.N.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 72, 871 (1970).
- 9 Scharmann, H., Eckert, W.R. und Zeman, A.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel* 71, 468 (1969).
- 10 Rivett, D.E.A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 33, 635 (1956).
- 11 Woodward, R.B.: *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 72 (1942).
- 12 Swern, D.: *Ind. Eng. Chem.* 47, 216 (1955).
- 13 Deutsche Gesellschaft für Fettforschung (DGF) - Einheitsmethoden C-IV 68 (57).

In der ersten Reaktionsstufe fielen aus dem Benzoldicarbonsäuredichlorid II und dem Isopropyliden-glycerin (III) die entsprechenden Ester IV_{a-c} in relativ guten Ausbeuten an (s. Tab. 1).

Die Schutzgruppe in Isopropylidenester IV wurde mit Borsäure in Trimethylborat aufgespalten, um eine Umesterung von α - in β -Monoglycerid zu vermeiden.¹ Wird die Aufspaltung der Schutzgruppe mit Salzsäure durchgeführt,¹ so entstehen lt. TCL neben dem α -Monoglycerid zwei andere Substanzen, vermutlich die isomeren Monoglyceride der Formel VIII und IX.



Der Ester Va wurde nach einer Ionenaustauschersäulentrennung als eine hochviskose Flüssigkeit isoliert und war von zwei Verunreinigungen begleitet, von denen sich die eine während der Säulentrennung gebildet hatte und bei denen es sich vermutlich um die isomeren Monoglyceride VIIa und IXa handelte. Einen Hinweis dafür gab uns die nicht selektive Aufspaltung des Esters IVa mit Salzsäure,² wobei erwartungsgemäss neben dem α -Monoglycerid Va zwei andere Substanzen anfielen, die gleichen R_f-Werte wie die Verunreinigungen aus dem über die Ionenaustauschersäule isolierten Ester Va zeigten. Die α -Monoglyceride Vb und Vc wurden durch Umkristallisation rein gewonnen.

TABELLE 1: Daten der Benzoldicarbonsäure-bis-isopropyliden-glycerylester, -bis-1-glycerylester und -bis-(2,3-distearoyl) glycerylester.

Ester	Ausbeute % d.Th.bzgl.auf II	Schmp. °C	Gelpermeationschromatographie	
			Elutions-Vol in Counts	Reinheit Flächen-%
IVa	54,6	Viskos	68,1	98,3
IVb	54,0	75-82	67,8	98,0
IVc	57,0	95-96,5	67,5	>99
Va	37,7	Viskos	66,8	96,0
Vb	26,3	86-87,5	66,1	98,0
Vc	30,6	123,5-125	65,3	>99
VIIa	4,9	50,5-51,5 [*])	56,9	98,6
VIIb	4,5	50-51 [*])	56,5	98,4
VIIc	17,4	68-70	56,4	96,5

^{*}Schmelzpunktdepression = 48-52°C

Zur Herstellung der monomeren Alkydharze VII_{a-c} wurde der Ester V_{a-c} mit Stearoylchlorid (VI) in Pyridin acyliert. Der so erhaltene Rohester VII_{a-c} enthielt lt. GPC und TLC eine Hauptkomponente und eine Vielzahl von Nebenbestandteilen. Nach Umkristallisation wurden die Benzoldicarbonsäure-bis-(2,3-distearoyl)glycerylester rein isoliert und in ihrer Struktur durch IR und NMR sowie osmometrische Molekulargewicht-Bestimmung bestätigt.

Bemerkenswert ist, dass das GPC-Elutionsvolumen der Phthalsäurediester IV_a, V_a und VII_a, wie zu erwarten, ein kleineres Molekulargewicht im Vergleich zu dem der entsprechenden Ester aus Iso- und Terephthalsäure vortäuscht (s. Tab. 1).

Experimenteller Teil

Reagenzien

Stearoyldichlorid (VI): Sdp._{0,3}:155-156°C, Merck-Schuchardt

Phthaloyldichlorid (IIa): Merck-Schuchardt

Isophthaloyldichlorid (IIb): Schmp. 43-43,5°C (Petroläther), Merck-Schuchardt

Terphthaloyldichlorid (IIc): Schmp. 82-83°C (Petroläther), Merck-Schuchardt

Isopropylidenglycerin (III): frisch destilliert, Sdp: 78-84°C, Merck Schuchardt

Pyridin: Merck - Schuchardt

Methylenchlorid: Merck - Schuchardt

Borsäure: Merck - Schuchardt

Borsäuretrimethylester: hergestellt nach Lit. 2

Phthalsäure-diisopropylidenglycerylester (IV_a)

30,5 g (0,15 Mol) Phthaloylchlorid, gelöst in 75 ml Methylenchlorid, wurden zu einer Lösung von 39,6 g (0,3 Mol) Isopropylidenglycerin in 75 ml Methylenchlorid und 50 ml Pyridin bei 0°C unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch 48 h bei 3°C stehengelassen. Nach Auswaschen des Pyridins mit Wasser und Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Rotationsverdampfer i. Vak. bei 80°C wurde das Rohprodukt (52 g = 88% d. Th.) über eine Kieselsäule von 45 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser gegeben und wie folgt eluiert.

Einsatz = 15 g

1. Eluat 200 ml Petroläther
2. Eluat 500 ml Petroläther: Äther = 70:30 Fr. 1-8 50ml/Fraktion
3. Eluat 500 ml Petroläther: Äther = 50:50 Fr. 9-16 50ml/Fraktion
4. Eluat 500 ml Äther Fr. 17-24 50ml/Fraktion

Fraktion 16 bis 21 waren dünn-schichtchromatographisch einheitlich und hatten den gleichen R_f-Wert. Es wurden insgesamt 9,3 g (62%, bzg. auf Einsatz) erhalten.

TLC des Produktes (Bedingungen: Kieselgel F₂₅₄, Merck; Petroläther: Äther: Essigsäure 50:50:2; UV-Licht):

Eine Komponente mit R_f = 0.18

VZ: 285,5 (ber. VZ = 285)

SZ: 0 (ber. SZ = 0).

GLC (3% SE 30, 70 cm Länge X 2 mm Durchmesser, Temperaturprogramm): 97,9% ig.

IR: keine OH-Bande

1725 cm⁻¹ (s, aromatische Ester)

1575 und 1595 cm⁻¹ (m, Phthalat-Bande)

740 cm⁻¹ (m, o-Substitution)

MS: Molekül-Ion mit $MZ=394$ in sehr geringer Intensität (ber. $MZ=394,3$), sehr intensive M-15, M-101 und $MZ=149$; Fragmentierung entspricht der Struktur.

GPC (Bedingungen: 0,5% in THF, Temperatur: 45°C): 98,5%ig, Counts = 68,1

Phthalsäure-bis-1-glycerylester (Va)

12 g Phthalsäure-diisopropylidenglycerylester wurden in 70 ml Trimethylborat gelöst und mit 7,7 g H_3BO_3 versetzt. Das Gemisch wurde 30 min bei ca. 90°C unter Rühren gekocht. Nach Abdampfen des Trimethylborats wurde der hochviskose Rückstand in 50 ml Wasser aufgelöst und 2 h unter Rückfluss gekocht. Über Nacht bei 3°C stehengelassen, kristallisierte die Hauptmenge (7,2 g) der Borsäure aus und wurde abgenutscht.

Das Filtrat wurde auf 20 ml eingengt, mit 200 ml THF verdünnt, über eine Ionenaustauscher-Säule (45 cm Länge und 4 cm Durchmesser; gefüllt mit schwach basischem Anionenaustauscher ex Merck) gegeben, mit 1 — THF eluiert und anschließend mit 1 — Methanol nachgespült. Nach Abdampfen des Eluats im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 80°C wurden 6,6 g eines sehr viskosen Produktes gewonnen.

TLC des wässrigen Filtrats vor der Ionenaustauscher-Trennung (Bedingungen: Kieselgel F₂₅₄: Aceton: $CHCl_3$: 5nNH₄OH = 80:10:10 UV-Licht)

1 Hauptkomponente mit $R_f=0,45$ und 1 Nebenbestandteil mit $R_f=0,69$

TLC des Produktes aus der Ionenaustauscher-Säule (Bedingungen wie oben): 3 Komponenten mit $R_f=0,45$, 0,58 und 0,69

VZ: 345 (ber. für Va: 357)

IR: 3400 cm^{-1} (s, OH-Bande)

1720 cm^{-1} (s, aromatische Ester)

1575 und 1595 cm^{-1} (m, Phthalat-Banden)

740 cm^{-1} (m, o-Substitution)

GPC (Bedingungen wie unter 3.2.): ca. 96 Flächen-%, Counts = 66,8

In einer Wiederholung des Versuches wurde die Schutzgruppe des Phthalsäurediisopropylidenglycerylesters mit konz. HCl aufgespalten:¹ Aus 1,6 g Diester wurden 0,35 g (22% d.Th.) Produkt isoliert.

TLC (Bedingungen: wie oben): 3 Komponenten mit $R_f = 0,45$, 0,58 und 0,69

Phthalsäure-bis-(2,3-distearoyl) glycerylester (VIIa)

Zu einer Lösung von 0,87 g (2,8 mMol) Bis-a-Monoglycerid Va in 30 ml Pyridin wurden 4,2 g (13,8 nMol) Stearoylchlorid bei 0°C zugegeben und das Gemisch bei dieser Temperatur 48 h stehengelassen. Nach Verdünnen mit 100 ml Chloroform wurde das Produkt mit Wasser von Pyridin freigeschwenkt und anschließend auf dem Rotationsverdampfer bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Rohprodukt = 4,45 g mit SZ = 19

TLC des Rohproduktes (Bedingungen: wie unter 3.2.): 5 Komponenten mit $R_f = 0,04$, 0,10, 0,20, 0,28 und 0,33

Säulentrennung des Rohproduktes: Kieselgel-Säule, 40cm Länge X 3 cm Durchmesser, je 50 ml-Fractionen

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| 1. Petroläther: Äther = 70:30 | 950 ml Fr. 1-5 |
| 2. Petroläther: Äther = 50:50 | 500 ml Fr. 6-13 |
| 3. Äther | 250 ml Fr. 14-16 |

Fraktion 2 und 3 von insgesamt 1,8 g hatten den gleichen R_f -Wert von 0,33 und SZ = 60. Die Fraktionen wurden in Chloroform/Äthanol gelöst und mit 0,1 n NaOH bis zu einer SZ = 0 neutralisiert.

Ausbeute: 0,5 g (13% d. Th.).

Schmp.: 50,5-51,5°C (Aceton).

TLC (Bedingungen wie unter 3.2): einheitlich $R_f = 0,33$

MG (osmometrisch in Chloroform): 1406 (ber. für VIa: 1379)

IR: Keine OH-Bande bei 3400 cm^{-1}

1730 cm^{-1} (s, Ester)

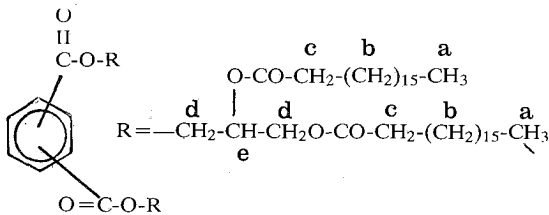
1575 und 1595 cm^{-1} (w, Phthalat)

740 cm^{-1} (m, o-Substitution)

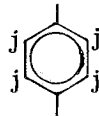
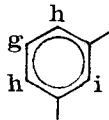
GPC (Bedingungen wie unter 3.2): 98,6 Flächen-%, Counts = 56,9

NMR: siehe Tabelle 2.

TABELLE 2: NMR-Daten der Benzoldicarbonsäure-bis-(2,3-distearoyl) glycerylester



VII_{a-c}



δ ppm	Multiplizität	Protonen Bezeichnung	Zahl
0,88	Triplett	a	12
1,30	Singulett mit Schultern auf der Niederfeldseite	b	100-120
2,26	Triplett	c	8
4,2-4,4	Aufspaltung höherer Ordnung	d	8
5,35	Quintett	e	2
7,45-7,80	Multiplett	f	4
7,30	Triplett	g	1
8,16	Dublett	h	2
8,52	Singulett	i	1
8,05	Scharfes Singulett	j	4

Isophthalsäure-bis-isopropylidenglycerylester (IVb)

18 g (86,5 mMol) Isophthaloyldichlorid (IIb) in 45 ml Methylenchlorid
23,4 g (176 mMol) Isopropylidenglycerin (III) in 130 ml Methylenchlorid
und 30 ml Pyridin.

Der Isopropylidenglycerin/Methylenchlorid/Pyridin-Lösung wurde das Isophthaloyldichlorid in Methylenchlorid bei 0°C zugetropft, 48 h bei 0°C stehen gelassen und dann das Reaktionsprodukt mit Wasser pyridinfrei gewaschen und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit und getrocknet (27,5 g)

TLC des Rohproduktes (Bedingungen: Kieselgel F₂₅₄; Petroläther: Äther: Eisessig = 70:30:2;; UV-Licht): 4 Komponenten, R_f = 0,053, 0,15, 0,21 und 0,34. Das Rohprodukt wurde aus einer Mischung aus Petroläther: Äther = 70:30 umkristallisiert. Es fielen dabei bei 3°C 11,3 g und bei -30°C 7,5 g an.

Ausbeute: ca. 54% d. Th.

TLC (Bedingungen wie oben); einheitlich R_f = 0,21

Schmp. = 75-82°C (1 x Petroläther: Äther = 70:30, 1 x Cyclohexan)

VZ = 287,5 (ber. für IVb:285)

SZ = O (ber.:0)

GLC (4% PEG-A; 50 cm Länge X 2mmØ; Temp.-Progr. = 150-220°C, 4°/min) = 98,5%ig

IR: keine OH-Bande;

1715 (s, arom. Ester)

720 (s, m-Substitution)

1080 und 1090 (m, aufgespalten, C-O-C)

MS; Molekül-Ion mit MZ = 394 (ber.: 394,3)

GPC: (Bedingungen wie unter 3.2):98 Flächen-%; Counts=67,8.

Isophthalsäure-bis-1-glycerylester (Vb)

12g (30 mMol) von IVb wurden in 80 ml Trimethylborat gelöst und mit 7,6 g Borsäure 30 min bei 90°C aufgespalten. Nach Abdampfen des Trimethylborats i. Vak. wurde der Rückstand mit 50 ml Wasser 1 h gekocht. Über Nacht stehen gelassen, fiel bei 3°C die Hauptmenge der Borsäure aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 200 ml Aceton verdünnt und über eine Ionenaustauschersäule (Merck; stark basischer Anionenaustauscher Stufe III, 45 cm Länge X 4 cmØ) gegeben und mit 1:1 Aceton:Wasser = 80:20 weiter eluiert.

Nach Abdampfen des Eluats im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 80°C blieb ein zähflüssiger Rückstand von 7,5 g (79% d.TH.) zurück.

TLC des Rückstandes (Bedingungen wie unter 3.3): 4 Komponenten R_f = 0,49, 0,52, 0,67 und 0,78.

Nach 5 Tagen kristallisierte aus dem Rückstand eine Substanz, die abfiltriert und auf Tontellern getrocknet wurde: 2,5 g mit Schmp. = 86-87,5°C.

TLC (Bedingungen wie unter 3.3); 1 Komponente mit R_f = 0,49.

VZ = 352 (ber. für Vb:357)

IR = 3380 cm⁻¹ (s; OH-Bande)

1710 cm⁻¹ (s; arom. Ester)

722 cm⁻¹ (s; m-Substitution)

GPC (Bedingungen wie unter 3.2.): ca. 98 Flächen-%; Counts=66,1.

Isophthalsäure-bis-(2,3-distearoyl) glycerylester (VIIb)

3,5g (ca. 11,3 mMol) von Diester Vb wurden in 100 ml Pyridin gelöst und mit 20 g (66 mMol) Stearoylchlorid bei 0°C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei ca. 3°C 48 h stehen gelassen. Nach Abdampfen des Pyridins wurde das Produkt in

Chloroform/Aceton gelöst und mit 0,1-n-NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Auswaschen der Na-Seifen wurde das Chloroform abgedampft. Vom Rückstand (9,9g) wurde 5g über eine mit Petroläther aufgeschlämmte Silica gel-Säule (34 cm Länge X2,8 cm Ø) fraktioniert. Es wurden jeweils 40 ml pro Fraktion abgenommen.

- | | |
|------------------------------------|----------------|
| 1. 250 ml Petroläther | Fraktion 1-6 |
| 2. 200 ml Petroläther: Äther=70:30 | Fraktion 6-11 |
| 3. 250 ml Petroläther:Äther=50:50 | Fraktion 11-16 |
| 4. 250 ml Äther | Fraktion 17-21 |

Fraktion 9 und 10 waren dünnschichtchromatographisch rein und hatten den gleichen R_f -Wert (0,87). Sie wurden vereinigt (2,6g=17% d. Th.) und je 1 x aus Aceton und Petroläther bei 3°C umkristallisiert.

Es fielen 0,94 g der Substanz VIIb an; Schmp. 50-51°C.

TLC (Bedingungen wie unter 3.5):einheitlich; R_f =0,87.

MG (osmometrisch in Chloroform):1419 (ber. für VI:1379).

IR: keine OH-Bande bei 3400 cm^{-1} ,

1730 cm^{-1} (s; Ester)

720 cm^{-1} (m; m-Substitution).

GPC (Bedingungen wie unter 3.2.):98,4 Flächen-%; Counts = 56,5.

NMR: siehe Tabelle 2

Terephthalsäure-bis-isopropylidenglycerylester (IVc)

Ansatz: 20 g (ca. 0,1 Mol) Terephthaloyldichlorid (IIc) in 50 ml Methylenchlorid

26 g (ca. 0,2 Mol) Isopropylidenglycerin in 150 ml Methylenchlorid

33 g Pyridin.

Der Terephthaloyldichlorid/Methylenchlorid-Lösung wurde Pyridin zugesetzt und die Isopropylidenglycerin/Methylenchloridlösung bei 5°C unter Rühren zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wurde dann 48 h bei 3-5°C stehen gelassen. Nach Auswaschen des Pyridins mit Wasser und Abdestillieren des Methylenchlorids verblieben 32,5 g Rohprodukt (ber. = 39,7 g). Es bestand lt. TLC aus 6 Komponenten mit den R_f -Werten 0,05, 0,23, 0,30, 0,38, 0,45 und 0,65 (TLC-Bedingungen wie unter 3.5).

Das Rohprodukt wurde bei 3°C aus einer Mischung Petroläther:Äther = 70:30 zweimal umkristallisiert.

Ausbeuten an Terephthalsäure-bis-isopropylidenglycerylester (IVc): 22,6 g (ca. 57% d. Th.).

TLC (Bedingungen wie unter 3.5):einheitlich, R_f =0,30

VZ=282 (ber. 285)

SZ = O (ber. O)

Schmp. = 95-96,5°C (1xEssigsäureäthylester, 1x Cyclohexan).

GLC (Bedingungen: 4% PEG-A; 50 cm Länge x 2mm Ø; Temp. Program 180-220°C, 1°C/min): 97,3% ig

IR: keine OH-Bande bei 3400 cm^{-1}

1720 cm^{-1} (s; arom. Ester)

1090 cm^{-1} (s; C-O-C)

725 cm^{-1} (s; p-Substitution).

MS: Molekül-Ion mit MZ 394 (ber. 394); Primärfragmente: MZ = 379, 263 und 101.

GPC: (konz.: 0,5%; Empfdl. = 4; Lösungsm. = THF; Temp. 45°C): einheitlich; Counts 67,5.

Terephthalsäure-bis-1-glycerylester (Vc)

In einem 250-ml-Rundkolben wurden 6 g Terephthalsäure-bis-isopropylidenglycerylester (IVc) mit 3,8 g H_3BO_3 in 30 ml $B(OCH_3)_3$ 30 min bei 90°C am Rückfluss gekocht¹. Nach Abdestillieren des $B(OCH_3)_3$ im Wasserstrahlvakuum wurde das hochviskose Reaktionsprodukt mit 60 ml Wasser versetzt und wieder 2 h am Rückfluss gekocht. Über Nacht bei Raumtemperatur kristallisierte die Hauptmenge der H_3BO_3 aus und wurde abgenutscht. Das wässrige Filtrat wurde im Eisbad abgekühlt, wobei der Diglycerylester als dichter weisser Niederschlag anfiel, der abgenutscht wurde.

Ausbeute; 2,6g = 53,7% d. Th.

TLC (Bedingungen wie unter 3.3): einheitlich; $R_f = 0,51$.

VZ = 345 (ber. 357).

Schmp. = 123,5-125°C (2x Essigsäureäthylester).

IR = 3400 cm^{-1} (s; OH)

1710 cm^{-1} (s; aroma. Ester)

725 cm^{-1} (s; p-Substitution)

Wassergehalt nach K. Fischer = 1,1%

α -Monoglycerid-Gehalt nach Kruty³ = 97,8%

GPC (Bedingungen siehe 3.2); Substanz praktisch rein; Counts: 65,3.

In einer Wiederholung des Versuches wurde der Diisopropylidenglycerylester IVc mit Salzsäure in Essigsäureäthylester aufgespalten¹.

TLC des Produktes (Bedingungen wie unter 3.3):

Vc mit $R_f = 0,51$ sowie zwei anderen Komponenten mit den R_f -Werten 0,83 und 0,97.

Terephthalsäure-bis(2,3-distearoyl) glycerylester (VIIc)

1 g α -Monoglycerid (Vc) aus 3.9.

4,83 g Stearoylchlorid

60 ml Pyridin

Der Lösung des Monoglycerids in Pyridin wurde das Stearoylchlorid bei 3°C unter Rühren zugetropft und das Gemisch 72 h bei dieser Temperatur stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde in Chloroform aufgenommen, mit Wasser pyridinfreigewaschen und anschliessend i. Vak. bei 90°C Badtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 5,6 g; SZ = 22

Die gesamte Menge wurde in 60 ml Chloroform: Äthanol = 1:1 gelöst und mit 0,1-n-NaOH gegen Thymolphthalein neutralisiert. Das Produkt wurde mit Wasser von den entstandenen Na-Seifen und dem Äthanol befreit und dann i. Vak. getrocknet.

Ausbeute; 4,1 g; SZ = 4,9.

GPC (Bedingungen wie unter 3.2.); Auftrennung in eine Hauptkomponente (Counts = 57,4) und mindestens 6 Nebenbestandteilen (Counts 48-68,8)

TLC (Bedingungen wie unter 3.5); 6 Komponenten mit $R_f = 0,052$;

Dieses Rohprodukt wurde in 20 ml Chloroform gelöst und 2 mal mit je 40 ml Aceton bei Raumtemperatur ausgefällt.

Ausbeute = 2,5 g Triglycerid VIIc (ca. 57% d. Th.).

SZ = 0 (ber. 0)

VZ = 236 (ber. 244)

MG = 1384 (ber. = 1379)

Schmp. = 68-70°C

IR=keine OH-Bande bei 3400 cm^{-1} ;
 1735 (s, COOR)
 725 (w, p-Substitution)
 TLC (Bedingungen wie unter 3.5); einheitlich, $R_f=0,65$
 NMR: siehe Tabelle 2.
 GPC (Bedingungen wie unter 3.2.); Es bestand aus einer Hauptkomponente (96,5 = Flächen-%, Counts = 56,4) und mindestens 3 Nebenbestandteilen (Abb. 1).

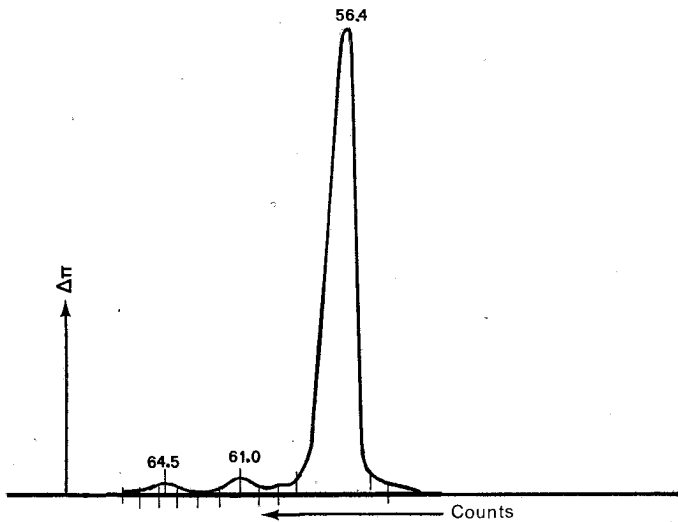


ABB 1: GP-Chromatogramm von Terephthalsäure-bis-(2,3-distearoyl) glycerylester (VIIc).

Abstract

Preparation of Benzenedicarboxylic acid-bis-(2,3-distearoyl) glyceryl-esters as Model Alkyd Resins.

Bis-(2,3-distearoyl) glyceryl benzenedicarboxylate were synthesised as model alkyd resins in three steps reaction. At first isopropylidenglycerin was esterified with the corresponding benzenedicarboxylic acid dichloride to diisopropylidene-glyceryl benzenedicarboxylate. From these esters were obtained after selective cleavage of the protective group the corresponding bis-1-glyceryl benzenedicarboxylate, which then were acylated with stearoylchloride to the above benzenedicarboxylic acid-bis-(2,3-distearoyl) glyceryl-esters. From the last esters the relative linear bis-(2,3-distearoyl) glyceryl phthalate shows in gel permeation chromatography, as expected, an apparently smaller molecular weight than the isomeric isophthalate and terephthalate.

Key words: bis-1-glyceryl benzenedicarboxylate, gel permeation chromatography, diisopropylidene-glyceryl benzenedicarboxylate, trimethylborate, fatty acid.

Περίληψις

Σύνθεσις βενζολοδικαρβοξυλικῶν-δις-(2,3-διστεαροϋλο)γλυκερυλεστέρων ὡς προτύπων ἀλκυδορητινῶν.

Οἱ βενζολοδικαρβοξυλικοί-δις-(2,3-διστεαροϋλο)γλυκερυλεστέρες παρεσκευάσθησαν διὰ μέσου μιᾶς ἀκυλίωσεως τῆς ἰσοπροπυλιδενογλυκερίνης μετὰ χλωρίδια τῶν ἀντιστοιχῶν ἰσομερῶν φθαλικῶν ὀξέων καὶ ἐκλεκτικῆς ἀποπροστασίας τῶν σχηματισθέντων ἰσοπροπυλιδενογλυκερυλεστέρων καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀκυλίωσεως μετὰ στεαροϋλοχλωρίδιον.

Οἱ φθαλικοί διεστέρες IVa, Va καὶ VIIa δεικνύουν εἰς τὴν GPC ἀνάλυσιν, ὅπως ἀνεμένετο, ἓν φαινομενικῶς μικρότερον μοριακὸν βᾶρος ἐν συγκρίσει μετὰ τοὺς ἀντιστοιχοὺς διεστέρας τοῦ ἰσοφθαλικοῦ καὶ τερεφθαλικοῦ ὀξέος.

Literatur

1. Mattson, F.H. und Volpenhein, R.A.: *Lipid Research*, 3, 281 (1962).
2. Houben-Weyl: *Methoden der Org. Chemie*, IV Aufl. Bd. VI, Teil 2, S. 199, Vlg. Georg Thieme, Stuttgart 1963.
3. Kruty, M., Segur J.B. und Miner, C.S. Jr.; *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 31, 466 (1954).

Review

Chimika Chronika, New Series, 6, 543-554 (1977)

ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΙΣ ΤΩΝ ΥΠΕΡΗΧΩΝ ΔΙΑ ΜΕΣΟΥ ΥΓΡΩΝ. ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΧΗΜΕΙΑΝ.

ΙΩΑΝΝΗΣ Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ*, ΓΕΩΡΓΙΟΣ Μ. ΤΣΑΓΚΑΡΗΣ**

(Ελήφθη τὴν 11η Φεβρουαρίου 1977)

Περίληψις

Υπέρηχοι συχνότητος 20Kcsec^{-1} ἕως 500Mcsec^{-1} καὶ μικρᾶς ἐντάσεως δύνανται νὰ ὑποστοῦν ἀπορρόφησιν διερχόμενοι μέσω τῶν ρευστῶν.

Ἡ ἀπορρόφησις ἢ ὀφειλομένη εἰς τὸ ἰξῶδες καὶ τὴν θερμοκὴν ἀγωγιμότητα τῶν ρευστῶν ὀνομάζεται κλασσικὴ ἀπορρόφησις. Ἡ ἀπορρόφησις ἢ ὀφειλομένη εἰς τὰς δονήσεις τῶν ἀτόμων τῶν μορίων τῶν ρευστῶν, τὰς μεταβολὰς εἰς τὴν ψευδοκρυσταλλικὴν δομὴν τῶν ὑγρῶν, εἰς συζεύξεις μορίων ἐντὸς τῶν ὑγρῶν καὶ τέλος εἰς περιστροφὰς χαρακτηριστικῶν ομάδων τῶν μορίων τῶν ρευστῶν περίξ δεσμῶν ὀνομάζεται μὴ κλασσικὴ ἀπορρόφησις.

Ἡ ἀπορρόφησις ἐκφράζεται διὰ τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφήσεως a_{exp} ὃ ὁποῖος εὐρίσκεται πειραματικῶς. Τὰ ἀποτελέσματα τῶν μετρήσεων παρίστανται εἰς διάγραμμα με ἄξονας a_{exp} , f καὶ $\log f$, ἔνθα f ἢ συχνότης τοῦ υπέρηχου. Τὸ λαμβανόμενον διάγραμμα καλεῖται ὑπερηχητικὸν φάσμα.

Αἱ περιοχαὶ πτώσεως τῆς τιμῆς a_{exp}/f^2 διὰ μεταβολῆς τῆς συχνότητος τοῦ υπέρηχου ἰσοδυναμοῦν με τὰς περιοχὰς χαλαρώσεως ἢ ἐπαναπαύσεως ἢ ἐπαναφορᾶς τῶν μορίων τῆς οὐσίας ἢ ὁποῖα ἀπορροφᾷ τὸν υπέρηχον καὶ ἢ ἀπορρόφησις αὕτη ὀφείλεται εἰς ἕνα τῶν ὡς ἂν ἀναφερθέντων λόγων.

Ἐμελετήθησαν πειραματικῶς χαλαρώσεις ὀφειλόμεναι εἰς ἀπορροφήσεις ἐκ τῶν θερμοκῶν δονήσεων τοῦ διθειάνθρακος τοῦ τολουολίου κ.ἄ., ὡς καὶ χαλαρώσεις λόγω ἀπορροφήσεων ἐκ τῶν δομικῶν μεταβολῶν εἰς τὸ ὕδωρ καὶ τὰς ἀλκοόλας. Ἐμελετήθησαν ἐπίσης χαλαρώσεις ὀφειλόμεναι εἰς ἀπορροφήσεις λόγω τῆς ὑπάρξεως στροφομερῶν εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις (ὑδρογονάνθρακες) ἢ λόγω σχηματισμοῦ διμερῶν εἰς ὑγρὰν φάσιν (ὀξειδὸν ὀξύ).

Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφήσεως a_{exp} ἐφαρμόζονται σήμερον κυρίως αἱ ὀπτικαὶ μέθοδοι (μέθοδος τῆς περιθλάσεως) καὶ ἤλεκτρικαὶ (μέθοδος τῶν παλμῶν). Ἡ μέθοδος τῶν παλμῶν εἶναι ἢ τελειότερα ἀπὸ ἀπόψεως ἀκριβείας τῶν μετρήσεων.

Εἰσαγωγή

Ἦχοι τῶν ὁποίων αἱ συχνότητες εἶναι μεγαλύτεραι τῶν 20Kc/sec καὶ συνεπῶς δὲν διεγείρουν τὸ ἀνθρώπινον αἰσθητήριον τῆς ἀκοῆς καλοῦνται Ὑπέρηχοι. Συνήθως ἢ συχνότης αὐτῶν ἐκτείνεται ἀπὸ 20Kc/sec μέχρι 500Mc/sec . Ἀνωθεν τῆς συχνότητος ταύτης οἱ υπέρηχοι καλοῦνται ὑπερυπέρηχοι (UHF ultrasons ἢ hypersons).

*Ἐργαστήριον Ἀνοργάνου καὶ Γενικῆς Χημείας Παν/μίου Ἰωαννίνων.

**Ἐργαστήριον Φυσικῆς — Χημείας Ε.Μ. Πολυτεχνείου.

Σκοπός του παρόντος άρθρου είναι η εξήγηση του μηχανισμού της απορροφήσεως των υπερήχων διά μέσου των ρευστών και κυρίως των καθαρών υγρών και των διαλυμάτων καθώς και η περιγραφή της σπουδαιότητας και του ενδιαφέροντος της απορροφήσεως αυτών διά την χημείαν.

Είς το άρθρον τούτο δέν διαπραγματεύομεθα τὰς χημικὰς μεταβολὰς αἱ ὁποῖαι πιθανὸν νὰ συμβοῦν λόγῳ τῆς διελεύσεως τῶν υπερήχων μέσῳ τῶν ρευστῶν. Τοιοῦτου εἶδους μεταβολαὶ εἶναι αἱ ἀποικοδομήσεις, οἱ μετασχηματισμοὶ καὶ αἱ μεταθέσεις τῶν μορίων τῶν χημικῶν ἐνώσεων καὶ προκαλοῦνται μόνον ὑπὸ υπερήχων μεγάλης ἐντάσεως. Συνεπῶς θεωροῦμεν εἰς τὸ παρὸν ἄρθρον σταθερὰν τὴν συγκέντρωσιν τῶν οὐσιῶν διά μέσου τῶν ὁποίων διέρχεται ὁ ὑπέρηχος μέχρι πέρατος τῆς διελεύσεως αὐτοῦ. Ἡ συνθήκη αὕτη πραγματοποιεῖται διά χρησιμοποίησεως μικρᾶς ἐντάσεως ὑπερηχητικῶν κυμάτων.

Ὁ ὑπέρηχος διερχόμενος διά μέσου τοῦ ρευστοῦ προκαλεῖ εἰς ἕκαστον στοιχεῖον ὄγκου τοῦ ρευστοῦ περιοδικὴν διαταραχὴν τῆς πιέσεως. Τὸ ρευστὸν ἀνταποκρίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε νὰ ἐπέρχεται ἐξουδετέρωσις καὶ ἐκμηδενισμὸς τῆς διαταραχῆς καὶ ἐπαναφορὰ τοῦ στοιχείου τοῦ ρευστοῦ εἰς τὴν προτέραν αὐτοῦ κατάστασιν. Ἡ ἐπαναφορὰ τῶν στοιχείων τοῦ ρευστοῦ γίνεται διά χαλαρώσεως ἢ ἐπαναπαύσεως τῶν μορίων τῶν συνιστῶντων τὸ ρευστὸν (relaxation process). Ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος πρὸς τοῦτο καλεῖται χρόνος χαλαρώσεως ἢ ἐπαναφορᾶς ἢ ἐπαναπαύσεως (relaxation time).

Ἡ ἀπορρόφησης τοῦ υπερήχου ὑπὸ τοῦ ρευστοῦ εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ἀνταποκρίσεως αὐτοῦ εἰς τὴν διαταραχὴν (perturbation) καὶ πραγματοποιεῖται διά ἐνεργειακῶν ἀπωλειῶν.

Κατὰ ποῖον τρόπον ἀνταποκρίνεται τὸ υγρὸν εἰς τὴν διαταραχὴν θὰ ἐξετάσωμεν εἰς τὸ ἐπόμενον κεφάλαιον.

Θεωρία τῆς ἀπορροφήσεως τῶν υπερήχων διά μέσου τῶν ρευστῶν. Κλασσικὴ καὶ μὴ κλασσικὴ ἀπορρόφησης.

Ἐστω ὑπερηχητικὸν κύμα ἐντάσεως I_0 . Τοῦτο διερχόμενον μέσῳ ρευστοῦ ὑφίσταται ἀπορρόφησιν καὶ συνεπῶς ἡ ἔντασις του ἐλαττοῦται εἰς τὴν τιμὴν I διδομένη ἐκ τῆς σχέσεως [1]

$$I = I_0 e^{-2ax} \quad [1]$$

ὅπου x τὸ μῆκος τῆς διαδρομῆς τοῦ κύματος διά μέσου τοῦ ρευστοῦ καὶ a ὁ συντελεστὴς ἀπορροφήσεως χαρακτηριστικὸς δι' ἕνα ἕκαστον ρευστὸν, ἐξαρτώμενος ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ πιέσεως τοῦ συστήματος καθὼς ἐπίσης καὶ ἐκ τῆς συχνότητος τοῦ υπερήχου. Ἡ ἀπορρόφησης ὀφείλεται εἰς τὸ ἰξῶδες τοῦ ρευστοῦ, τὴν θερμοκίνη ἀγωγιμότητα αὐτοῦ ὡς καὶ τὰς ἐνεργειακὰς μεταβολὰς τοῦ ρευστοῦ.

Ἡ ἀπορρόφησης λόγῳ τοῦ ἰξῶδους εἰς τὰ ρευστὰ προκαλεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὰ κύματα πιέσεως τῶν υπερήχων δημιουργοῦν ἐντὸς τοῦ ρευστοῦ διατμητικὰς τάσεις αἱ ὁποῖαι ἔχουν ὡς ἐπακόλουθον τὴν ροὴν τοῦ ρευστοῦ ἐξαρτωμένην ἐκ τοῦ ἰξῶδους αὐτοῦ. Ἡ ροὴ αὕτη ἐναλλάσσεται μετὰ τῆς αὐτῆς συχνότητος ὡς καὶ τὸ ὑπερηχητικὸν κύμα. Αὐξανομένης τῆς ὑπερηχητικῆς συχνότητος ὑπάρχει ὄριόν τι πέραν τοῦ ὁποίου ἡ ἰξῶδης ροὴ δύναται νὰ ἀνταποκριθῇ εἰς τὰς ἀλλαγὰς πιέσεως καθυστεροῦσα εἰς φάσιν ἔναντι τῆς κυματικῆς κινήσεως τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος προκυπτόντων οὕτω ἐνεργειακῶν ἀπωλειῶν.

Διὰ μαθηματικῆς ἐκφράσεως τῆς ὡς ἄνω θεωρίας ὀφειλομένης εἰς τὸν Stokes ὁ

συντελεστής a_{vis} τῆς ὑπερηχητικῆς ἀπορροφῆσεως τῆς ὀφειλομένης εἰς τὸ ἰξῶδες τοῦ ρευστοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως [2]

$$a_{vis} = \frac{8\pi^2\eta f^2}{3\rho c^3} \quad [2]$$

ὅπου f, c ἡ συχνότης καὶ ἡ ταχύτης τοῦ ὑπερήχου, η, ρ τὸ ἰξῶδες καὶ ἡ πυκνότης τοῦ ρευστοῦ.

Ἡ ἀπορρόφησης τῶν ὑπερήχων λόγῳ τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ρευστοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς θεωρίας τοῦ Kirchoff. Ἡ θεωρία αὕτη, διατείνεται ὅτι τὸ ρευστὸν ἐντὸς τοῦ ὁποίου διαδίδεται ὁ ὑπέρηχος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι σύγκειται ἐκ μεγάλου ἀριθμοῦ λεπτῶν στιβάδων διατεταγμένων καθέτως ὡς πρὸς τὴν διεύθυνσιν μεταδόσεως τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος.

Αἱ στιβάδες αὗται λόγῳ τοῦ ὅτι ὑφίσταται ἡμιτονοειδῆς διασπορὰ τῆς ἀκουστικῆς πίεσεως ἐντὸς τοῦ ρευστοῦ εἰς δοθέντα χρόνον εὐρίσκονται ἄλλαι μὲν εἰς κατάστασιν συμπίεσεως, ἄλλαι δὲ εἰς κατάστασιν ἐκτονώσεως. Αἱ συμπετυκνωμέναι στιβάδες ἔχουν ὑψηλοτέραν θερμοκρασίαν ἐν συγκρίσει μὲ τὰς ἠραιωμένας.

Κατὰ τὴν διάδοσιν τῶν ὑπερήχων ἐντὸς τῶν ρευστῶν ἐπικρατοῦν ἀδιαβατικαὶ συνθήκαι πλὴν ὁμως εἰς τὰς λίαν ὑψηλὰς ὑπερηχητικὰς συχνότητας οἱ χῶροι ὑψηλῆς καὶ χαμηλῆς θερμοκρασίας εὐρίσκονται λίαν πλησίον ἀλλήλων δημιουργουμένων κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον λίαν ὑψηλῶν τοπικῶν διαφορῶν θερμοκρασίας παρατηρουμένης οὕτω ἐκτροπῆς ἐκ τῆς ἀδιαβατικῆς καταστάσεως.

Ἐὰν τὸ ρευστὸν παρουσιάζει σχετικῶς ὑψηλὴν ἀγωγιμότητα ἐπέρχεται ῥοῆ τῆς θερμότητος ἐντὸς τῆς μάζης αὐτοῦ ἥτις ἐπιφέρει μικρὰν ἐν τῷ συνόλῳ αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ ρευστοῦ ἐξηγουμένης οὕτω τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ὑπερήχων διὰ τοῦ ρευστοῦ λόγῳ τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος αὐτοῦ.

Ὁ ἀντίστοιχος συντελεστής ἀπορροφῆσεως a_{th} δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσως [3]

$$a_{th} = \frac{2\pi^2 K}{\rho c^3 c_v} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) f^2 \quad [3]$$

ἐνθα K ὁ συντελεστής θερμοκῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ρευστοῦ c_v ἡ εἰδικὴ θερμότης ὑπὸ σταθερὸν ὄγκον τοῦ ρευστοῦ καὶ γ ὁ λόγος cp/c_v τῶν εἰδικῶν θερμότητων αὐτοῦ.

Ὁ συντελεστής ἀπορροφῆσεως a_{th} διὰ τὰ ὑγρά ἔχει μηδαμινὴν τιμὴν ἐνῶ εἰς τὰ ἀέρια εἶναι σημαντικὸς καὶ περίπου ἴσος πρὸς τὸ ἥμισυ τῆς τιμῆς τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως λόγῳ ἰξῶδους a_{vis} .

Ἐκ τῶν ἐξίσωσων [2] καὶ [3] λαμβάνεται ἡ ἐξίσωσις [4].

$$a_{vis} + a_{th} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma - 1}{c_v \gamma} \right) f^2 \quad [4]$$

Τὸ ἄθροισμα τῶν συντελεστῶν ἀπορροφῆσεως λόγῳ ἰξῶδους καὶ λόγῳ θερμοκῆς ἀγωγιμότητος καλεῖται συνήθως κλασσικὸς συντελεστής ἀπορροφῆσεως a_{clas} .

Ἡ ἐξίσωσις [4] γράφεται καὶ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{a_{clas}}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \frac{\gamma - 1}{\gamma c_v} \right) \quad [5]$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἀποτελεῖ τὴν βασικὴν ἐξίσωσιν ἀπορροφήσεως τῶν ὑπερήχων διὰ ρευστῶν γνωστῆ ὡς ἐξίσωσις Stokes - Kirchoff.

Ἡ χαλάρωσις ἢ ἐπανάπαυσις ἢ προερχομένη ἐκ τῆς ἀπορροφήσεως τῶν ὑπερήχων λόγῳ τοῦ ἰξώδους καὶ τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος πραγματοποιεῖται εἰς λίαν ὑψηλὰς συχνότητας μὴ πιστοποιουμένου τοῦ φαινομένου πειραματικῶς λόγῳ ἀτελείας τῶν συγχρόνων ὀργάνων, ἀλλὰ ὑπολογίζεται μόνον θεωρητικῶς (1)

Πειραματικῶς εἰς ἐκάστην τιμὴν συχνότητος καὶ θερμοκρασίας εὕρισκομένη τιμὴ a_{exp}/f^2 διὰ τὰ διάφορα μόρια εἶναι πολὺ μεγαλυτέρα τῆς τιμῆς a_{clas}/f^2 τῆς διδομένης ἐκ τῆς ἐξισώσεως [5].

Μόνον διὰ μικρὸν ἀριθμὸν μονατομικῶν ἀερίων, ὑγρῶν ὡς ὁ Hg καὶ ὑδροποιημένων ἀερίων, αἱ τιμαὶ a_{clas}/f^2 καὶ a_{exp}/f^2 εὕρισκονται σχεδὸν ἐν συμφωνία.

Ἡ «περίσσεια» τῆς ὑπερηχητικῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὰ ρευστὰ ὀφείλεται εἰς ἐνεργειακὰς μοριακὰς ἐναλλαγὰς.

Αἱ ἐναλλαγαὶ αὗται ἔχουν εἴτε θερμοκῆν εἴτε δομικὴν προέλευσιν. Ἡ θερμοκῆ ἀπορρόφησις προέρχεται εἰς τὰ πολυατομικὰ μόρια ἐκ τῶν ἐναλλαγῶν ἐνεργείας μεταξὺ τῶν διαφόρων ἐσωτερικῶν θερμοκῶν καταστάσεων δονήσεως τῶν ἀτόμων. Ἡ ἀπορρόφησις λαμβάνει χώραν μεταξὺ τῶν ἐναλλασσομένων μεταφορῶν ἐνεργείας καὶ τῶν ὑπερηχητικῶν κυμάτων.

Διὰ τὰ ἀέρια ἢ περίσσεια τῆς ἀπορροφήσεως εἶναι ἐξ' ὀλοκλήρου θερμοκῆ. Διὰ τὰ ὑγρά ὅμως ἢ περίσσεια εἶναι εἴτε θερμοκῆ ὅπως διατείνεται ὁ Kneser² εἴτε ἐπὶ πλέον ἢ μόνον ὀφειλομένη εἰς ἄλλο αἴτιον προκαλούμενον ἐκ δομικῶν μεταβολῶν ὡς προτείνεται ὑπὸ τῶν Fox καὶ Rock³.

Ἡ ἐκ δομικῶν μεταβολῶν ἀπορρόφησις λαμβάνει χώραν εἰς συνεξευγμένα ὑγρά ὅπως τὸ ὕδωρ, αἱ ἀλκοόλαι κ.τ.λ. προέρχεται ἐκ τῶν μετατοπίσεων ἐντὸς τοῦ μοριακοῦ πλέγματος τοῦ ὑγροῦ (ἔχοντος ὀρισμένην δομὴν) ἐνδὸς τυχόντος μορίου ἐκ τῆς μῆς θέσεως εἰς τὴν ἄλλην. Ἡ μετατόπισις αὕτη γίνεται μὲ τὴν συχνότητα τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος, ἐπέρχεται δὲ ἀπορρόφησις ἐνεργείας ὅταν αἱ ἐναλλαγαὶ μεταξὺ τῶν μετατοπίσεων τοῦ μορίου καὶ τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος εὕρισκονται ἐκτὸς φάσεως.

Κατὰ τὸν Pinkerton⁵ τὰ ὑγρά κατατάσσονται εἰς δύο κατηγορίας ὅσον ἀφορᾷ τὴν ὑπερηχητικὴν ἀπορρόφησιν, εἰς τὰ «κανονικὰ ὑγρά» π.χ. ὑγρά μέταλλα, ὑδροποιημένα ἀέρια τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν τὸν λόγον

$$\frac{a_{exp}}{a_{clas}} = 1.0 - 1.2$$

καὶ εἰς τὰ μὴ «κανονικὰ ὑγρά μὲ λόγον

$$\frac{a_{exp}}{a_{clas}} = 1,3 - 5800$$

Τὰ μὴ κανονικὰ ὑγρά ὑποδιαιροῦνται εἰς δύο πάλιν κατηγορίας, εἰς τὰ ὑγρά «Kneser» εἰς τὰ ὁποῖα ἀνήκουν τὰ πλείστα τῶν ὀργανικῶν ὑγρῶν καὶ εἰς τὰ «συνεξευγμένα ὑγρά» ὅπως αἱ ἀλκοόλαι τὸ ὕδωρ κ.ἄ. Τὰ ὑγρά Kneser παρουσιάζουν τὸν λόγον a_{exp}/a_{clas} ἠϋξημένον ἀπὸ 3 - 5800 ἔναντι τῶν συνεξευγμένων τὰ ὁποῖα παρουσιάζουν λόγον a_{exp}/a_{clas} ἀπὸ 1,3 - 3.

Ἡ περίσσεια τῆς ὑπερηχητικῆς ἀπορροφήσεως τῶν ρευστῶν ὡς πρὸς τὴν κλασσικὴν τιμὴν καλεῖται μὴ κλασσικὴ ἀπορρόφησις ὀφείλεται δὲ ὡς ἐλέχθη τόσον εἰς τὰς θερμοκῆς δονήσεις ὅσον καὶ εἰς τὰς δομικὰς μετατοπίσεις. Ἀμφότερα τὰ ὡς ἄνω αἴτια παρουσιάζουν φαινόμενα χαλαρώσεως εἰς ἀρκετὰ ὑψηλὰς ὑπερηχητικὰς συχνότητας διότι τόσον αἱ θερμοκαὶ δονήσεις ὅσον καὶ αἱ δομικαὶ μετατοπίσεις ἔχουν λίαν βραχεῖς χρόνους χαλαρώσεως.

Μεταβολή τῆς ἀπορροφῆσεως μετὰ τῆς συχνότητος τοῦ ὑπερήχου.

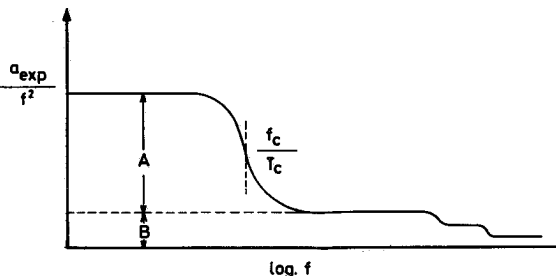
Ἡ μεταβολή τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ ὑπερήχου μετὰ τῆς συχνότητος αὐτοῦ καλεῖται ὑπερηχητικὴ διασπορά.

Ἡ γνώσις τῆς τιμῆς a_{exp}/f^2 εἰς εὐρείαν περιοχὴν συχνότητων παρέχει τὸ λεγόμενον ὑπερηχητικὸν φάσμα.

Ὁ πειραματικῶς εὐρισκόμενος συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως ὑπὸ τὴν μορφήν a_{exp}/f^2 τίθεται εἰς διάγραμμα ἐν σχέσει μὲ τὴν τιμὴν τοῦ $\log f$.

Ἡ τιμὴ a_{exp}/f^2 εἰς μεγάλην περιοχὴν συχνότητων παραμένει σταθερά.

Εἰς τὴν συχνότητα ὅμως ἐκείνην τοῦ ὑπερήχου ἢ ὁποῖα πλησιάζει πρὸς τὴν ἐντὸς τοῦ μορίου συχνότητα τοῦ φαινομένου εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται ἡ ἀπορροφήσις τοῦ ὑπερήχου, παρατηρεῖται βαθμιαία πτώσις τῆς τιμῆς a_{exp}/f^2 μέχρι τιμῆς τινος, ἐνῶ δι' αὐξήσεως τῆς συχνότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ὑπερήχου ἐξακολουθεῖ νὰ παραμένῃ πάλιν σταθερὸς ὁ λόγος a_{exp}/f^2 εἰς τὴν νέαν αὐτοῦ τιμὴν. (σχ. 1)



ΣΧΗΜΑ 1. Μεταβολὴ τοῦ a_{exp}/f^2 συναρτήσει τοῦ $\log f$. Ἐνθα a_{exp} συντελεστὴς ὑπερηχητικῆς ἀπορροφῆσεως καὶ f συχνότης τοῦ ὑπερήχου.

Λέγομεν ὅτι εἰς τὴν περιοχὴν εἰς τὴν ὁποῖαν συμβαίνει ἡ πτώσις τῆς τιμῆς a_{exp}/f^2 ἐπικρατεῖ ἡ χαλάρωσις ἢ ἐπανάπαυσις ἢ ἐπαναφορὰ (relaxation) τοῦ μορίου τῆς χημικῆς οὐσίας ἧτις ἀπορροφᾷ τὸν ὑπέρηχον. Τὸ ἀντίστροφον τῆς συχνότητος χαλαρώσεως ἀποτελεῖ τὸν χρόνον χαλαρώσεως (relaxation time) ὁ ὁποῖος παρίσταται διὰ τοῦ τ .

Εἰς τὸ αὐτὸ ρευστὸν δυνατὸν νὰ ἔχωμεν ἐπανάληψιν τοῦ φαινομένου τῆς πτώσεως τῆς τιμῆς τοῦ a_{exp}/f^2 δύο ἢ καὶ περισσοτέρας φορὰς ὅτε λέγομεν ὅτι εἰς τὴν ἀπορροφήσιν τοῦ ὑπερήχου συντείνουν περισσότερα τοῦ ἑνὸς φυσικὰ ἢ μοριακὰ φαινόμενα ὑπαρχόντων κατὰ συνέπειαν πολλῶν χρόνων χαλαρώσεως $\tau_i (i=1,2,3\dots)$.

Ἡ ἀκόλουθος ἐξίσωσις [6]

$$\frac{a_{exp}}{f^2} = B + \frac{A}{1 + \left(\frac{f_{exp}}{f_{relax}}\right)^2} \tag{6}$$

ἔχει χρησιμοποιηθῆ ἐπιτυχῶς διὰ τὴν ἐξήγησιν τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐκ τῆς μετρήσεως τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ὑπερήχων διὰ μέσου τῶν ρευστῶν. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν [6] f_{relax} εἶναι ἡ συχνότης χαλαρώσεως τοῦ μελετωμένου φαινομένου καὶ B εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ λόγου a_{exp}/f^2 ὅταν $f_{exp} \gg f_{relax}$.

Εἰς τὸ σχ. 1 παρίσταται ἡ συνεισφορὰ εἰς τὴν ἀπορροφήσιν δύο ὁρῶν τῆς ἐξιώσεως [6]. Οὕτω τὸ A ἀντιπροσωπεύει τὴν αὔξησιν τοῦ a_{exp}/f^2 ὀφειλομένην εἰς τὸ μελετώμενον φαινόμενον χαλαρώσεως εἰς τὴν συχνότητα f_{relax} .

Τὸ B εἶναι ὁρος ἀνεξάρτητος τῆς συχνότητος καὶ συνίσταται ὑπὸ ἐνὸς ἢ περισσοτέρων συνεισφορῶν ἀπορροφήσεως ἐχόντων συχνότητα χαλαρώσεως εἰς λίαν ὑψηλὰς περιοχὰς ἐκτὸς τῶν ὁρίων μετρήσεως τῶν συγχρόνων ὀργάνων.

Τοιαῦται ἀπορροφήσεις ὡς ἤδη ἐλέχθη εἶναι, ἢ ἐκ τοῦ ἰξώδους καὶ τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, ἀλλὰ καὶ ἢ ἐκ τῶν θερμοκῶν δονήσεων καὶ δομικῶν ἐναλλαγῶν.

Ἡ ἐξίσωσις [6] δύνатаи νὰ γραφῆ ὡς ἀπορροφήσις κατὰ μῆκος κύματος προκαλουμένη ὑπὸ τοῦ φαινομένου χαλαρώσεως, ὑπὸ τὴν ἐξῆς μορφήν [7].

$$\mu = a'\lambda = \frac{Ac \left(\frac{f_{exp}}{f_{rel}} \right)}{1 + \left(\frac{f_{exp}}{f_{rel}} \right)^2} \quad [7]$$

ὅπου a' ὁ συντελεστὴς ἀπορροφήσεως ὀφειλόμενος μόνον εἰς τὸ παρατηρούμενον φαινόμενον χαλαρώσεως, λ τὸ μῆκος κύματος καὶ c ἡ ταχύτης τοῦ ὑπερήχου.

Πειραματικῶς ληφθεῖσαι περιοχαὶ χαλαρώσεως

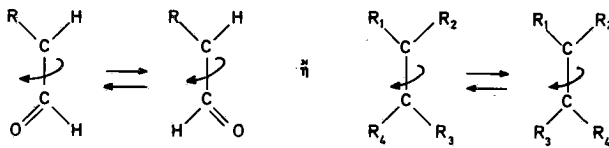
Αἱ παροῦσαι πειραματικαὶ τεχνικαὶ (1975) ἐπιτρέπουν τὴν μελέτην τῶν χαλαρώσεων εἰς σχετικῶς χαμηλὰς συχνότητας κειμένας εἰς τὴν περιοχὴν ἀπὸ 0,5 - 300 Mc/sec.

Αἱ χαλαρώσεις ἐκ τῶν θερμοκῶν δονήσεων ἐμελετήθησαν μόνον εἰς δύο περιπτώσεις εἰς τὸν διθειάνθρακα εἰς τὴν συχνότητα τῶν 78 Mc/sec (5) καὶ εἰς τὸν τολουόλιον εἰς 165 Mc/sec (6).

Ἐπίσης ἐμελετήθησαν αἱ χαλαρώσεις λόγῳ δομικῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὕδωρ^{3,4} καὶ τὰς ἀλκοόλας^{4,7} εἰς τὰς περιοχὰς 1 - 100 Mc/sec.

Ἐκτὸς τῶν ἀναφερθέντων ἀπορροφήσεων ὑπάρχει ἐπίσης μίᾳ ἄλλῃ αἰτία μὴ κλασσικῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὰ ὑγρά. Ἡ ἀπορροφήσις αὕτη λαμβάνει χώραν μόνον ὅταν εἰς τὸ καθαρὸν ὑγρὸν ἢ τὸ διάλυμα ὑφίσταται μίᾳ χημικῇ ἰσορροπία.

Τοιαῦτα εἶδη χημικῆς ἰσορροπίας εἶναι ὁ σχηματισμὸς καὶ ἡ διάστασις ἐνὸς μοριακοῦ συμπλόκου π.χ. $(CH_3COOH)_2 \rightarrow 2CH_3COOH$, ἢ μεταπτώσις τῶν μοριῶν μεταξὺ διαφόρων διαμορφώσεων λαμβανομένων διὰ στροφῆς μιᾶς ἐσωτερικῆς ὁμάδος τοῦ μορίου πέραξ ἐνὸς χημικοῦ δεσμοῦ (στροφομερῆ) π.χ.



Ἄλλα τοιοῦτου εἶδους ἰσορροπία εἶναι αἱ διαφοροποιήσεις σχηματισμοῦ τῆς ἔλικος τῶν πρωτεϊνῶν καὶ πολυπεπτιδίων εἰς διαλύματα κ.ἄ.

Αί απορροφήσεις αὔται ἐμελετήθησαν κατὰ τὴν τελευταίαν εἰκοσαετίαν καὶ ἔδωσαν χρησίμους πληροφορίας διὰ τὴν σύνταξιν τῶν χημικῶν μορίων. Λεπτομερέστερον αἱ ἔρευναι αὔται θὰ ἐξετασθοῦν ἀπὸ ἀπόψεως ἀποτελεσμάτων εἰς ἐπόμενον ἄρθρον.

Αἱ ἰσορροπίαί τῶν διαμορφώσεων $A \rightleftharpoons A'$ καὶ αἱ ἰσορροπίαί διαστάσεων καὶ σχηματισμοῦ μοριακῶν συμπλόκων $A_2 \rightleftharpoons 2A$ παρενοχλοῦνται δραστικῶς ὑπὸ τῶν περιοδικῶν ἐναλλαγῶν τῆς πυκνότητος καὶ τῆς θερμοκρασίας τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος ἀπαιτουμένου χρόνου τινος πρὸς ἐπανάκτησιν τῆς ἰσορροπίας. Ἡ καθυστέρησις αὕτη προκαλεῖ διαφορὰν φάσεως μεταξὺ τῶν ἐναλλασσομένων κυμάτων πιέσεως καὶ ὄγκου προκυπτουσῶν οὕτω ἐνεργειακῶν ἀπωλειῶν. Αἱ ἐνεργειακαὶ ἀπώλεια μετρῶνται ὡς ἀπορρόφησις τοῦ ὑπερήχου. Ἐὰν τὸ φαινόμενον τῆς ἐπανάκτησεως τῆς ἰσορροπίας παρουσιάζει ἕνα χρόνον χἀλαρώσεως ἢ ἀντιστοιχοῦσα ἀπορρόφησις παρουσιάζεται εἰς τὸ ὑπερηχητικὸν φάσμα ὡς χαρακτηριστικὴ βαθμὶς τῆς καμπύλης a_{exp}/f^2 ὡς πρὸς $\log f$.

Τοιοῦτου εἴδους χἀλαρώσεις λαμβάνονται πειραματικῶς με σχετικὴν εὐκολίαν καὶ εἰς τὰς περιοχὰς τῶν ὀλίγων μεγακύκλων (1- 20 Mc/sec). Αἱ πειραματικῶς μετρούμεναι παράμετροι εἶναι a, f, T καὶ ἡ μοριακότης τοῦ διαλύματος εἰς τὴν περίπτωσιν διαλυμάτων. Ἐκ τῶν τιμῶν τούτων δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν τὰ μ, τ , καὶ f_{relax} . Ἐκ τῶν f_{relax} καὶ μ ὑπολογίζονται διάφορα θερμοδυναμικὰ μεγέθη τῆς ἰσορροπίας ὡς $\Delta H, \Delta S$ καὶ ἡ σταθερὰ K τῆς ἰσορροπίας.

Εἰς τὸν πίνακα I ἀνακεφαλαιοῦνται τὰ διάφορα εἶδη ἀπορροφήσεως μετὰ τῶν χρόνων χἀλαρώσεως εἰς τὰ διάφορα εἶδη ρευστῶν.

Διατάξεις μετρήσεως τῆς ἀπορροφήσεως τῶν ὑπερήχων δι' ὑγρῶν.

Διὰ τὴν παραγωγήν καὶ ἐπισημάνσιν τῶν ὑπερήχων εἰς τὰς πειραματικὰς διατάξεις τῆς μετρήσεως τῆς ἀπορροφήσεως αὐτῶν διὰ μέσου τῶν ὑγρῶν χρησιμοποιήθησαν πολλοὶ μέθοδοι αἱ ὁποῖαι διακρίνονται βασικῶς εἰς τρεῖς κατηγορίας: μηχανικαὶ μέθοδοι, ὀπτικαὶ μέθοδοι καὶ ἠλεκτρικαὶ μέθοδοι.

Ἐκ τῶν μεθόδων τούτων θὰ περιγράψωμεν τὴν ὀπτικὴν μέθοδον τῆς περιθλάσεως καὶ τὴν ἠλεκτρικὴν μέθοδον τῶν παλμῶν. Αἱ δύο αὔται χρησιμοποιήθησαν περισσότερο ἔναντι τῶν ἄλλων μεθόδων ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν τῶν ἀσχολουμένων εἰς τὰ πειράματα ἀπορροφήσεως.

Δι' ὅλας τὰς μεθόδους ὑπάρχει ἐκτενὴς βιβλιογραφία. (8-11).

α. Ὀπτικὴ μέθοδος τῆς περιθλάσεως

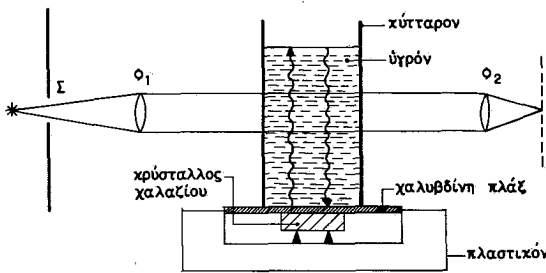
Ἡ μέθοδος αὕτη στηρίζεται εἰς τὸ φαινόμενον κατὰ τὸ ὁποῖον παράλληλα ὑπερηχητικὰ κύματα διαδιδόμενα ἐντὸς διαφανοῦς μέσου δύνανται νὰ περιθλάσων μονοχρωματικὸν φῶς τὸ ὁποῖον προσπίπτει καθέτως ἐπὶ τῆς διευθύνσεως διαδόσεως αὐτῶν. Διὰ τὴν περιθλάσιν ταύτην ἰσχύουν αἱ ἐξισώσεις [8] καὶ [9]

$$\eta\mu\theta = 2n \frac{\Lambda}{\lambda} \quad [8] \qquad \eta\mu\theta = n \frac{\Lambda}{\lambda} \quad [9]$$

Ἡ ἐξίσωσις [8] ἰσχύει διὰ στάσιμα ὑπερηχητικὰ κύματα ἐνῶ ἡ [9] διὰ τρέχοντα τοιαῦτα. Εἰς τὰς ἐξισώσεις, θ εἶναι ἡ γωνία περιθλάσεως, Λ τὸ μήκος κύματος τοῦ χρησιμοποιουμένου φωτός, λ τὸ μήκος κύματος τοῦ ὑπερήχου ἐνῶ δ n λαμβάνει τιμὰς $n = \pm 0, 1, 2, \dots, n$, ὅπου τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον τίθεται εἰς περιπτώσιν ἀρνητικῆς γωνίας.

Ἡ χρησιμοποιουμένη διάταξις παρίσταται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Ἡ διάταξις περιλαμβάνει τὸ ὀπτικὸν σύστημα, τὸ σύστημα παραγωγῆς ὑπερήχων καὶ τὸ κύτταρον ἐντὸς τοῦ ὁποίου τίθεται τὸ πρὸς ἐξέτασιν ὑγρὸν. Χρησιμοποιεῖται δέσμη μονοχρωματικοῦ φωτὸς ἡ ὁποία διέρχεται διὰ λεπτοτάτης σχισμῆς καὶ καθίσταται παράλληλος διὰ τοῦ φακοῦ Φ_1 . Διερχομένη διὰ τοῦ κυττάρου ὅπου συναντᾷ τὰ διαδιδόμενα ἐντὸς τοῦ ὑγροῦ ὑπερηχητικὰ κύματα, ὑφίσταται περίθλασιν, ἐξερχομένη δὲ ἐκ τοῦ κυττάρου συγκεντρῶνται διὰ τοῦ φακοῦ Φ_2 ὅποτε εἰς τὸ ἐστιακὸν ἐπίπεδον τούτου εἶναι δυνατόν νὰ μελετηθοῦν καὶ μετρηθοῦν αἱ γραμμαὶ περιθλάσεως, ἐπὶ τῆς φωτογραφικῆς πλακῶς καταλλήλου συσκευῆς.



ΣΧΗΜΑ 2. Διάταξις μετρήσεως τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως διὰ τῆς ὀπτικῆς μεθόδου.

Τὸ περιέχον τὸ ὑγρὸν κύτταρον ἀποτίθεται ἐπὶ λεπτῆς πλακῶς ἐκ μαλακοῦ χάλυβος κάτωθεν τῆς ὁποίας ὑπάρχει ὁ κρύσταλλος χαλαζίου διὰ τὴν παραγωγὴν τῶν ὑπερήχων, ληφθεὶς διὰ τομῆς κατὰ τὸν ἄξονα X.

Ὁ κρύσταλλος χαλαζίου ὑποβαστάζεται διὰ καταλλήλων στηριγμάτων τὰ ὁποῖα τοποθετοῦνται ἐπὶ πλαστικῆς βάσεως, ἐνῶ τροφοδοτεῖται ὑπὸ πηγῆς ὑψισύχρου ἐναλλασσομένου ρεύματος.

Εἰς τὸ ἐστιακὸν ἐπίπεδον τοῦ φακοῦ, λαμβάνονται πολλαπλᾶ εἰδῶλα τῆς σχισμῆς ὑπὸ μορφήν φωτεινῶν γραμμῶν διαφόρων ἐντάσεως, προερχόμενα ἐκ τῆς περιθλάσεως τοῦ φωτὸς κατὰ διαφόρους γωνίας θ . Τὸ σύνολον τῶν γραμμῶν τούτων ἀναφέρεται ὡς φάσμα τῆς ὑπερηχητικῆς περιθλάσεως τοῦ φωτὸς.

Αἱ γραμμαὶ καλοῦνται φασματικαὶ γραμμαὶ μηδενικῆς, πρώτης δευτέρας κ.τ.λ. τάξεως. Μηδενικῆς τάξεως εἶναι τὸ εἰδῶλον τῆς σχισμῆς ὑπὸ γωνίαν $\theta = 0$

Ἡ ἀπόστασις μετὰξὺ τῆς γραμμῆς μηδενικῆς τάξεως καὶ οἰασδήποτε γραμμῆς i τάξεως εἶναι ἀνάλογος τῆς συχνότητος τοῦ ὑπερήχου. Ἡ ἐντασις τῆς γραμμῆς μηδενικῆς τάξεως εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐντάσεως τοῦ ὑπερήχου.

Οὕτω δύνανται νὰ μετρηθοῦν τόσον ἡ ταχύτης τοῦ ὑπερήχου ὅσον καὶ ἡ ἀπορρόφησις αὐτοῦ κατὰ τὴν δίοδον του διὰ τοῦ ὑγροῦ. Διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφῆσεως τοποθετεῖται φωτοκύτταρον εἰς τὴν περιοχὴν σχηματισμοῦ τῶν κροσσῶν συμβολῆς αἱ ἐνδείξεις τοῦ ὁποίου εἶναι ἀνάλογοι τῆς προσπιπτούσης ἐντάσεως τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος.

Ἐὰν ἡ ἐντασις τοῦ ἤχου εἰς ἀπόστασιν X ἐκ τοῦ κρυστάλλου εἶναι $I_0 e^{-2\alpha x}$ τότε ἡ ἐλάττωσις τῆς ἐντάσεως τοῦ φωτὸς θὰ εἶναι ἀνάλογος τῆς ποσότητος ταύτης καὶ συνεπῶς ἐὰν J_0 εἶναι ἡ ἐντασις τοῦ διαβιβαζομένου φωτὸς ἀπουσία

τοῦ ὑπερηχητικοῦ κύματος καὶ J ἢ ἔντασις παρουσία τούτου τότε θὰ ἰσχύη

$$1 - \frac{J}{J_0} = KI_0 e^{-2ax} \quad [10]$$

Ἐφ' ὅσον ἡ ἔνδειξις ἔστω Θ τοῦ φωτομέτρου εἶναι εὐθέως ἀνάλογος τῆς ἐντάσεως τοῦ προσπίπτοντος φωτὸς θὰ ἰσχύη

$$1 - \frac{\Theta}{\Theta_0} = KI_0 e^{-2ax} \quad [11]$$

Συνεπῶς ἡ μέτρησις Θ εἶναι συνάρτησις τοῦ x . Ἐὰν ἡ ἐξίσωσις [11] γραφῆ ὑπὸ τὴν μορφήν

$$\ln\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_0}\right) = \ln KI_0 - 2ax \quad [12]$$

τότε ἡ γραφικὴ παράστασις $\ln\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_0}\right)$

συναρτῆσει τοῦ x θὰ δίδῃ εὐθείαν ἐκ τῆς κλίσεως τῆς ὁποίας δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ὁ συντελεστής ἀπορροφῆσεως a .

β. Ἡ μέθοδος τῶν παλαμῶν.

Ἡ μέθοδος αὕτη ὑπερτερεῖ ἔναντι ὅλων τῶν ἄλλων μεθόδων αἱ ὁποῖαι χρησιμοποιοῦν συνεχῆ ἠχητικὰ κύματα. Τοῦτο διότι ὑπάρχει πάντοτε ἡ πιθανότης σχηματισμοῦ στασίμων κυμάτων τὰ ὁποῖα ὀδηγοῦν εἰς λανθασμένας τιμὰς τῆς ἐκφράσεως 2a. Ἐπίσης ἡ συνεχῆς προσφορὰ ἐνεργείας εἰς τὸ μέσον δυνατὸν νὰ μεταβάλλῃ τοπικῶς τὴν θερμοκρασίαν καὶ νὰ ὀδηγήσῃ εἰς διαθλάσεις ἐφ' ὅσον ἡ θερμοκρασία θὰ εἶναι μεγαλυτέρα εἰς τὸ κέντρον παρὰ εἰς τὴν περιφέρειαν τῆς δέσμης. Πάντα ταῦτα ἀποφεύγονται διὰ τῆς μεθόδου τῶν παλαμῶν.

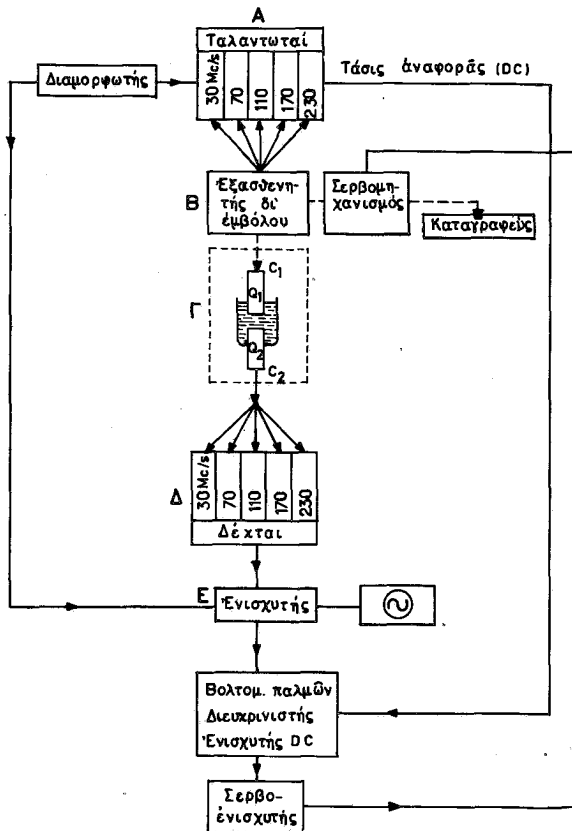
Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην δημιουργοῦνται κατάλληλα διακοπτόμενα κύματα (παλμοὶ) τὰ ὁποῖα διέρχονται διὰ τοῦ πρὸς μέτρησιν ὑγροῦ. Οἱ ἐξερχόμενοι ἐκ τοῦ ὑγροῦ παλμοὶ λαμβάνονται ὑπὸ καταλλήλου δέκτου καὶ συγκρίνονται μὲ παλμοὺς οἱ ὁποῖοι δὲν διήλθον διὰ τοῦ ὑγροῦ. Ἡ διαφορὰ των εἶναι ἡ ἀπορρόφησις ἢ προκαλουμένη ὑπὸ τοῦ ὑγροῦ. Ἡ συνήθης τεχνικὴ εἶναι νὰ διέρχεται ὁ ἀρχικὸς παλμὸς διὰ μέσου βαθμολογημένου ἐξασθενητοῦ, ὥστε νὰ ἐλαττοῦται ὁ ἀρχικὸς παλμὸς καὶ νὰ ἐξισῶνεται μὲ τὸν ὑποστάντα τὴν ἀπορρόφησιν.

Εἰς τὸ σχῆμα 3 ἐμφαίνεται διάταξις τῆς ὡς ἄνω μεθόδου ὀφειλομένη εἰς τοὺς J.A.Andreae καὶ P.L.Joyce.¹² Τὰ κύρια μέρη αὐτῆς εἶναι ἡ ὁμάς τῶν ταλαντωτῶν ὑψηλῆς συχνότητος (A) ὁ ἐξασθενητὴς δι' ἐμβόλου (B) ἐντὸς τοῦ ὁποίου τοποθετεῖται τὸ σύστημα τοῦ κελλίου μετὰ τῶν κρυστάλλων χαλαζίου καὶ τῶν ράβδων ἐκ πυριτίου (Γ) καὶ τὸ σύστημα τῶν δεκτῶν καὶ ἐνισχυτῶν (Δ), (E). Ὑπάρχουν ἐπίσης καταγραφικὰ ὄργανα καὶ αὐτοματισμοὶ διὰ τὴν καλλιτέραν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου.

Κατὰ τὴν λειτουργίαν τῆς διατάξεως ὁ παλμὸς συνεχοῦς τάσεως ἐκ τοῦ διαμορφωτοῦ περιόδου 3μsec καὶ πλάτους 3kv ἀποτελεῖ τὴν τροφοδοσίαν ὑψηλῆς τάσεως δι' ἕκαστον ἐκ τῶν πέντε σταθερᾶς συχνότητος ταλαντωτῶν. Ὁ παλμὸς ἐξόδου τοῦ ἐνὸς ταλαντωτοῦ εἰσάγεται εἰς τὸν ἐξασθενητὴν δι' ἐμβόλου καὶ ἐν συνεχείᾳ εἰς τὸν κρυστάλλον χαλαζίου C₁. Οὗτος ἔχει κοπῆ κατὰ τὸν

Άξονα X έχει συχνότητα ταλαντώσεως 10 Mc/sec και συμπιέζεται εις τὸ ἐπίπεδον ἄκρον ράβδου ἐκ πυριτίου Q_1 ; Δευτέρα ράβδος Q_2 ὁμοαξονικῶς τοποθετημένη μετὰ τῆς πρώτης καὶ συνεζευγμένη με δευτερον κρύσταλλον C_2 , ὑποβαστάζει τὸ κελλίον ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ ὑπὸ μελέτην ὕγρὸν.

Οἱ ραδιοπαλμοὶ μετατρέπονται εἰς ὑπερηχητικὰ κύματα διὰ τοῦ κρυστάλλου C_1 διέρχονται διὰ τοῦ ὕγρου καὶ ἐν συνεχείᾳ λαμβάνονται ὑπὸ τοῦ δευτέρου κρυστάλλου C_2 ὁ ὁποῖος τοὺς μετατρέπει πάλιν εἰς ἠλεκτρικοὺς. Εἰς τὰς χρησιμοποιουμένας ὑψηλὰς συχνότητας ἡ διαδρομὴ τοῦ ὑπερήχου εἰς τὸ ὕγρὸν πρέπει νὰ εἶναι μικρὰ διὰ νὰ ἔχωμεν μετρήσιμον ἀπορροφήσιν.



ΣΧΗΜΑ 3. Διάταξις μετρήσεως τοῦ συντελεστοῦ ἀπορροφήσεως διὰ τῆς μεθόδου τῶν παλμῶν.

Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διὰ τῶν ράβδων ἐκ πυριτίου καὶ διὰ τοῦ εξασθενητοῦ δι' ἐμβόλου. Οἱ ἠλεκτρικοὶ παλμοὶ ἐξόδου ἐκ τοῦ κρυστάλλου C_2 ἐνισχύονται καὶ παρατηροῦνται εἰς παλμογράφον. Ἐπὶ πλέον ἡ μεγίστη τάσις τοῦ παλμοῦ ἐξόδου συγκρίνεται μετὰ μίαν τάσιν ἀναφορᾶς καὶ τυχοῦσα διαφορὰ μεταξὺ αὐτῶν ἐνισχύεται καὶ εἰσάγεται εἰς σερβομηχανισμόν. Οὗτος εἶναι μηχανικῶς συνδεδεμένος πρὸς τὸν ἐξασθενητὴν ὁ ὁποῖος ὀδηγεῖται κατὰ τρόπον ὥστε νὰ ἐλαττώνη τὴν διαφορὰν τῶν σημάτων καὶ νὰ διατηρῇ τὸ ὕψος

ΠΙΝΑΞ Ι. Διάφοροι απορροφήσεις υπερήχων διά ρευστών

Ρευστόν	Κλασσική απορρόφησης			Μη κλασσική απορρόφησης	
	Ίξωδες	Θερμική αγωγιμότης	Θερμικαί Δονήσεις	Δομική	Χημικής Ισορροπίας
Μονοατομικά αέρια	$\tau=10^{-10}$ sec	$\tau=10^{-10}$ sec	—	—	—
Πολυατομικά αέρια	$\tau=10^{-10}$ sec	$\tau=10^{-10}$ sec	$\tau=10^{-6}$ sec		
Μονοατομικά υγρά (Na, Hg)					
Υγροποιημένα αέρια (Cl ₂ , H ₂)	$\tau=10^{-10}$ sec	$\tau=10^{-17}$ sec (άμελητέα)	$\tau=10^{-10}$ sec (έν άμφιβολία)		
Όργανικά υγρά Υγρά Kneser CS ₂ , PhCH ₃ , κ.ά.	$\tau=10^{-12}$ sec	$\tau=10^{-17}$ sec (άμελητέα)	$\tau=10^{-10}$ sec (έν άμφιβολία)	—	—
Συνεξευγμένα υγρά ύδωρ, αλκοόλαι	$\tau=10^{-12}$ sec	$\tau=10^{-17}$ sec (άμελητέα)	$\tau=10^{-10}$ sec (έν άμφιβολία)	$\tau=10^{-10}$ - 10^{-14} sec	
Όξεικά, μυρμικικά άλατα, άλδεύδαι, κυκλοεξάνιον	$\tau=10^{-12}$ sec	$\tau=10^{-17}$ sec (άμελητέα)	$\tau=10^{-10}$ sec (έν άμφιβολία)	$\tau=10^{-10}$ - 10^{-14} sec	$\tau=10^{-6}$ sec
Όξεικόν, προπιονικόν, βενζοϊκόν όξύ	$\tau=10^{-12}$ sec	$\tau=10^{-17}$ sec (άμελητέα)	$\tau=10^{-10}$ sec (έν άμφιβολία)	$\tau=10^{-10}$ - 10^{-14} sec	$\tau=10^{-8}$ sec

του παλμου εξόδου σταθερόν. Ούτω τὸ ἄθροισμα τῶν ἐξασθενήσεων εἰς τὸ ὑπερηχητικὸν κῆμα κατὰ τὴν διαδρομὴν του διὰ τοῦ υἱγροῦ καὶ εἰς τὸν ἐξασθενητὴν δι' ἐμβόλου παραμένει σταθερόν. Τὸ καταγραφικὸν ὄργανον ὀδηγεῖται ὑπὸ τοῦ σερβομηχανισμοῦ καὶ ἡ διαδρομὴ εἶναι ἀνάλογος πρὸς τὴν ἔνδειξιν τοῦ ἐξασθενητοῦ εἰς db. Τὸ μήκος διαδρομῆς τοῦ υπερήχου ἐκ τῆς μιᾶς ράβδου εἰς τὴν ἄλλην μεταβάλλεται μεταξὺ μιᾶς μεγίστης καὶ ἐλαχίστης τιμῆς ὁπότε ἡ ἐξασθενησις τοῦ υπερηχητικοῦ σήματος ποικίλλει καὶ ὁ ἐξασθενητῆς ὀδηγούμενος ὑπὸ τοῦ σερβομηχανισμοῦ διατηρεῖ τὸ πλάτος τοῦ παλμου σταθερόν.

Οὔτω λαμβάνεται διάγραμμα μεταξὺ τῶν ἀναγνώσεων τοῦ ἐξασθενητοῦ εἰς db καὶ τῆς μεταβολῆς τοῦ μήκους τῆς διαδρομῆς τοῦ υπερήχου ἐντὸς τοῦ υἱγροῦ καὶ πιστοποιεῖται εὐθύγραμμος σχέσις τῶν μεγεθῶν τούτων ὁπότε ἐκ τῆς κλίσεως τῆς εὐθείας προκύπτει ὁ συντελεστῆς ἀπορροφῆσεως.

Abstract

Ultrasound of 20Ksec⁻¹ to 500Msec⁻¹ frequency and low intensity may be absorbed by fluids.

Absorption due to the viscosity and thermal conductivity of fluids is named "classical absorption". Absorption due to the vibrations of atoms in the molecules of fluids, to the changes of pseudocrystalline structure of fluids, to the association of molecules in liquids, and to the rotation of characteristic groups of the molecules around bonds, is named "non classical absorption".

Absorption is expressed by the absorption coefficient a_{exp} which is experimentally found. The results can be represented on a plot of a_{exp}/f^2 versus $\log f$, where f is the frequency of the ultrasound. This diagram is known as ultrasonic spectrum. The regions of the curve, where the value of a_{exp}/f^2 suddenly drops as the frequency increases represent the relaxation region of the molecules of the substance which absorbs the ultrasound, and the absorption is due to the reasons mentioned above. Relaxations due to the thermal vibrations absorption for the carbon bisulfide, toluene, e.t.c. and relaxations due to structural changes absorption in water and alcohols have been studied. Relaxations resulting from absorption due to the existence of rotomers in organic compounds (hydrocarbons) or due to the formation of dimers in liquid phase, have also been studied.

Optical (diffraction) and electrical (pulses) methods are applied to day for the measurement of the absorption coefficient. The pulse method is the most perfect because of the accuracy of measurements.

References and Notes

- 1 Hunter, J.L.: *Acoustics*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs N.J. 1962, chapter 3.
- 2 Kneser, H.O.: *Ann. Physik* 5 **32**, 277 (1938)
- 3 Fox, F.E., Rock, G.D.: *Phys Rev* **70**, 68 (1946)
- 4 Pinkerton, J.M.M.: *Proc. Phys. Soc London* **62B** 129 (1949)
- 5 Andreae, J.H., Heasall, E.L. and Lamb, J.L.: *J. Proc Phys Soc* **B69** 625 (1956)
- 6 Beyer, R.T.: *J. Acoust. Soc. Am.* **27** 1 (1955)
- 7 Moen, C.J.: *J. Acoust. Soc. Am.* **23** 62 (1951)
- 8 Piccireli, R. and Litovitz, T.A.: *J. Acoust. Soc. Am.* **29** 1009 (1957)
- 9 Litovitz, T.A. and Sette: *J. Chem. Phys.* **21** 17 (1950)
- 10 Bergman, L.: *Ultrasonics*, John Wiley, N.York 1944 chapter 2
- 11 Vigoureux, V.: *Ultrasonics*, John Wiley, N. York 1951 chapter 4
- 12 Herzfeld, K.F. and Litovitz, T.A.: *Absorption and Dispersion of Ultrasonic waves*, Academic Press N. York 1959 chapters 8 and 10.
- 13 Blitz, J.: *Fundamentals of Ultrasonics*, Butterworks, London 1963, chapter 3
- 14 Andreae, J.A. and Joyce, P.L.: *Brit. J. Appl. Phys.* B (9) 462-7 1962
- 15 Lindsay, B.: *Physical Acoustics*, Dowden, Hutchinson and Ross (1974).