

MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITES FROM SHIRAK DEPOSITS OF ARMENIA BY SULFURIC ACID

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

The decationation and dealumination of zeolites from Shirak deposits of Armenia by treatment with sulfuric acid have been investigated. The regularities of changing have been of the contents of mobile cations depending on activation parametres brought to light. The properties of the products have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 586.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974, 39 с.
3. Бабаян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 5, с. 289.
4. Бабаян Н. С., Костанян К. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 7, с. 431.
5. Самойлов В. М. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 152—158 (1991 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА 7,7-ДИМЕТИЛ-2-ОКСО-1,8-ДИОКСАСПИРО/4,5/ДЕКАН- 3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН, Н. П. ГРИГОРЯН, М. С. АЛЕКСАНИЯ,
А. А. КАРАПЕТЯН, С. В. ЛИНДЕМАН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армении, Ереван

Поступило 30 V 1989

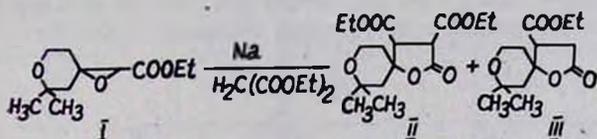
Рентгеноструктурным анализом, по данным ЯМР- и масс-спектрометрии установлено, что этиловый эфир 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты под действием малоната натрия в толуоле превращается в диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты, который при перегонке частично деэтоксикарбонилируется с образованием этилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Известно, что при декарбоксилировании глицидных кислот различного строения оксирановое кольцо может разрываться как по $\beta(\text{C}-\text{O})$, так и по $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи [1]. Известно также, что если глицидная кислота β,β -дизамещенная, то при декарбоксилировании оксирановое кольцо разрывается исключительно по $\beta(\text{C}-\text{O})$ связи. Однако недавно нами установлено, что при взаимодействии этилового эфира 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия оксирановое кольцо разрывается только по $\alpha(\text{C}-\text{O})$ связи, т. е. нап-

равление разрыва противоположно направлению реакции при декарбокислировании [2].

В настоящем сообщении показано, что при взаимодействии этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро[2,5]октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия продуктом реакции является диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты, т. е. оксирановое кольцо разрывается также исключительно со стороны α (C—O) связи по схеме:



При перегонке спиролактона II происходит частичное дезоксикарбоцилирование с превращением в спиролактон III. Строение спиролактонов II, III подтверждено данными ИК, ЯМР и масс-спектрометрии, а пространственная структура спиролактона II—рентгеноструктурным анализом.

Рентгеновская экспериментальная часть

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на четырехкружном автоматическом дифрактометре «Hilger-Watts- $\gamma/290$ » при 20° ($\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$).

Кристаллы моноклинные, $a = 8,861(1)$, $b = 17,150(2)$, $c = 11,694(1)$ Å, $\beta = 107,0(1)^\circ$, $v = 1700,0(2)$ Å³, $z = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,289$ г/см³, пространственная группа $P2_1/n$.

Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена блок-диагональным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения всех атомов H рассчитаны геометрически и включены в уточнение МНК с фиксированными изотропными тепловыми параметрами $B_{\text{изо}} = 5$ Å². Все расчеты проведены по программам INEXTL [3] на ЭВМ «Eclipse/200». Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,044$, $R_w = 0,042$ по 1528 отражениям с $I > 2,5\sigma$.

Координаты атомов приведены в табл. 1. Строение молекулы и длины связей показаны на рис. 1.

Обсуждение результатов

γ -Лактонный цикл имеет конформацию конверта (выход атома С2 из плоскости остальных атомов цикла составляет $0,375(3)$ Å). Тетрагидропирановое кольцо имеет конформацию кресла: атомы С1 и О8 отстоят от среднеквадратичной плоскости атомов С6С7С9 и С10 на $-0,585(2)$ и $0,638(2)$ Å, соответственно.

Относительно тетрагидропиранового кольца лактонные атомы О5 и С2 занимают соответственно аксиальное и экваториальное положе-

ния (отклонения от среднеквадратичной плоскости кольца—1,596(2) и 0,438(3) Å).

Карбэтоксизаместители в γ -лактонном цикле имеют взаимную транс-ориентацию и занимают псевдо-экваториальное положение (отклонение атомов C11 и C15 от среднеквадратичной плоскости лактонного цикла 0,632(3) и —0,832(3) Å, соответственно).

Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^4$, для атомов H — $\times 10^3$) и их эквивалентные изотропные температурные параметры $B_{экв}$ (Å²)

Атом	x	y	z	$B_{экв}$	Атом	x	y	z	$B_{экв}$
C 1	2170 (3)	84 8 (1)	4992 (2)	2,8 (1)	H 2	41 (3)	904 (1)	10 (2)	
C 2	3972 (3)	8619 (1)	5343 (2)	3,2 (1)	H 3	479 (3)	825 (1)	706 (2)	
C 3	4152 (3)	8711 (1)	6688 (2)	3,2 (1)	H 6A	14 (3)	945 (1)	393 (2)	
C 4	29,0 (3)	8915 (2)	6935 (2)	3,4 (1)	H 6B	173 (3)	872 (1)	327 (2)	
O 4	2761 (2)	9159 (1)	7875 (2)	4,7 (1)	H 9A	-54 (3)	768 (1)	01 (2)	
C 5	1700 (2)	879 (1)	5995 (1)	3,4 (1)	H 9J	-30 (3)	691 (1)	433 (2)	
C 6	1276 (3)	8875 (1)	3865 (2)	3,2 (1)	H 10A	217 (3)	736 (1)	566 (2)	
C 7	-488 (3)	8703 (1)	3418 (2)	3,3 (1)	H 10J	216 (3)	731 (1)	430 (2)	
O 8	-721 (2)	7863 (1)	3181 (2)	3,6 (1)	H 13A	633 (4)	769 (2)	363 (3)	
C 9	-14 (3)	7492 (2)	45 5 (2)	3,6 (1)	H 13B	31 (4)	770 (2)	235 (3)	
C 10	1726 (3)	7 97 (1)	4916 (2)	3,4 (1)	H 14A	479 (4)	63 (2)	242 (3)	
C 11	4907 (3)	8 08 (2)	4920 (2)	3,7 (1)	H 14B	313 (3)	633 (2)	2 0 (3)	
O 11	5719 (3)	7537 (1)	5552 (2)	6,3 (1)	H 14C	421 (4)	661 (2)	355 (3)	
O 12	4649 (2)	8041 (1)	3743 (2)	4,7 (1)	H 17A	815 (3)	967 (2)	851 (3)	
C 13	5352 (4)	7433 (2)	3190 (3)	5,9 (1)	H 17B	797 (4)	975 (2)	972 (3)	
C 14	4280 (4)	6782 (3)	2803 (4)	8,1 (2)	H 18A	733 (4)	1104 (2)	936 (3)	
C 15	5719 (3)	9319 (2)	7162 (2)	4,0 (1)	H 18B	574 (4)	1057 (2)	928 (3)	
O 15	6196 (3)	745 (1)	6541 (2)	6,2 (1)	H 18C	599 (4)	1079 (2)	814 (3)	
O 16	6221 (3)	9312 (1)	8343 (2)	5,1 (1)	H 19A	-217 (3)	887 (1)	183 (2)	
C 17	7341 (4)	9323 (2)	8908 (3)	6,8 (1)	H 19B	-53 (3)	868 (1)	161 (2)	
C 18	6534 (6)	10662 (3)	9 10 (4)	9,0 (1)	H 19C	-89 (3)	954 (1)	203 (2)	
C 19	-1100 (4)	8955 (2)	2117 (3)	4,6 (1)	H 20A	-248 (3)	898 (1)	383 (2)	
C 20	-1440 (3)	9094 (2)	4138 (3)	4,3 (1)	H 20B	-130 (3)	966 (1)	415 (2)	

Карбэтоксизаместители имеют обычную [3] трансoidную конформацию относительно связи C(=O)—O (торсионные углы C2C11012C13—174,2(3)° и C3C15016C17—174,5(3)°) и повернуты таким образом, что их карбонильные группы имеют антиориентацию (расстояния атомов O11 и O15 от средней плоскости цикла—1,588(3) Å и 1,754(3) Å, торсионные углы C3C2C11011 12,8(2)° C2C3C15015 7,1(3)°). Положение атомов C14 и C18 концевых Me-групп приблизительно соответствуют антиклиальной (-ac) конформации относительно связей C13-C12 и C17-O16 (торсионные углы C1 1012C13C14 91,3(3)°, C15016C17C18 82,4(3)°, рис. 2).

Длины связей (рис. 1) и валентные углы (табл. 2) хорошо согласуются с литературными значениями [4—7].

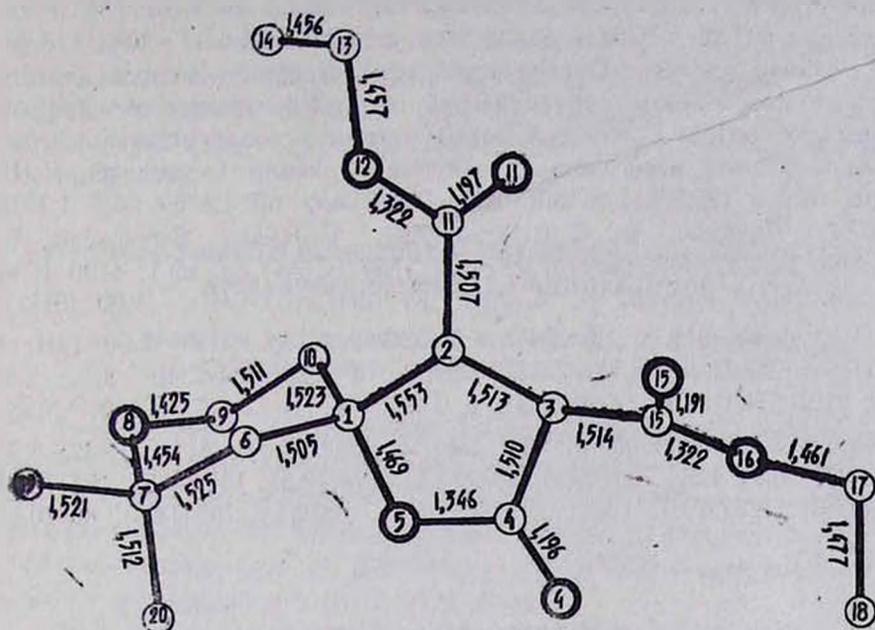


Рис. 1. Строение молекулы с указанием номера ии атомов и длии связей $\sigma = 0.003 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Жирны и кружками показаны атомы кислорода.

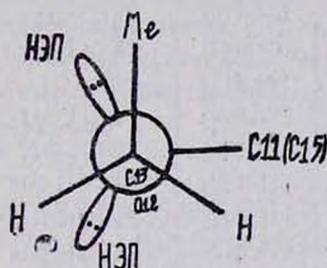


Рис. 2 Ньютоновская проекция вдоль связи C13—O12 (C17—O16).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60» в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры—на спектрометре «МХ-1303» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эВ, ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254», элюент—хлороформ-ацетон (9,5 : 0,5); проявитель—пары йода.

Диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (II) и этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (III). К 23 г (1 г-ат.) мелкодробленного натрия в 300 мл толуола постепенно (по порциям) при 60—70° прибавляют 160,2 г (1 моль) диэтилового эфира малоновой кислоты

и перемешивают 1 ч. Прибавляют 107,5 г (0,5 моля) этилового эфира 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты [8] и кипятят при 90° 25 ч. Смесь охлаждают и подкисляют 15—20% раствором соляной кислоты. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром, органический слой и экстракты объединяют, промывают водой, сушат сульфатом магния и после отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Фракция 1, соединение III: выход 32,6 г (25,5%), т. кип. 155—158°/3 мм, n_D^{20} 1,4769, d_4^{20} 1,1532, R_f 0,57. Найдено, %: С 61,12; Н 7,91. $C_{13}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 60,93; Н 7,81. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (C=O сл. эф.); 1790 (C=O лак.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,15 (3H, с, 7-CH₃); 1,30 (3H, с, 7-CH₃); 1,30 (3H, т, J=7 Гц, 4-COOC₂H₅); 1,43—2,06 (4H, м, 6-CH₂ и 10-CH₂); 2,13—3,33 (3H, м, 3-CH₂ и 4-CH); 3,50—3,93 (2H, м, 9-CH₂); 3,96—4,46 (2H, к, J=7 Гц, 4-COOC₂H₅). Масс-спектр, m/z (интенсивность, %): 256 (2,5), 242 (14,5), 241 (100), 223 (3,7), 211 (3,7), 199 (14,5), 195 (42,5), 181 (13,5), 167 (19,5), 155 (23,5), 154 (14,5), 135 (12,3), 128 (20,5), 126 (12,2), 113 (23,5), 109 (22), 100 (14,6), 80 (20,5), 79 (14,5).

Таблица 2

Валентные углы ω (град)

Угол	ω	Угол	ω
C1 C2 C3	104,4 (2)	C4 C3 C15	111,6 (2)
C2 C3 C4	104,4 (2)	C3 C4 C4	128,9 (2)
C3 C4 O5	109,8 (2)	O5 C4 O1	121,2 (2)
C4 O1 C1	112,5 (2)	C2 C11 O11	124,7 (3)
O5 C1 C2	103,3 (2)	C2 C11 O12	111,4 (2)
C1 C6 C7	111,1 (2)	O11 C11 O12	123,9 (3)
C6 C7 O8	111,0 (2)	C11 O12 C13	117,8 (2)
C7 O3 C9	113,4 (2)	O12 C13 C14	111,2 (3)
O8 C9 C10	108,9 (2)	C3 C15 O15	123,8 (3)
C9 C10 C1	115,7 (2)	C1 C15 O16	111,3 (2)
C10 C1 C6	110,4 (2)	O15 C15 O16	124,8 (3)
C2 C1 C6	112,6 (2)	C15 O16 C17	116,3 (2)
C2 C1 C10	114,6 (2)	O16 C17 C18	111,7 (3)
O5 C1 C3	108,3 (2)	C6 C7 C19	108,6 (2)
O5 C1 C10	107,1 (2)	C6 C7 C20	114,0 (2)
C1 C2 C11	114,3 (2)	O8 C7 C19	104,3 (2)
C3 C2 C11	113,5 (2)	O8 C7 C20	110,9 (2)
C2 C3 C15	113,9 (2)	C19 C7 C20	109,7 (2)

Фракция 2, соединение II: выход 78,5 г (47,9%). Т. кип. 195—200°/3 мм. При стоянии кристаллизуется, т. пл. 91—92° (этанол), R_f 0,55. Найдено, %: С 58,96; Н 7,86. $C_{15}H_{24}O_7$. Вычислено, %: С 58,53; Н 7,39. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (C=O сл. эф.); 1780 (C=O лак.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,17 (3H, с, 7-CH₃); 1,23 (3H, с

7-CH₃): 1,33 (6H, r, J=7 Γu, 3,4-COOCH₂CH₃); 1,33-1,68 (2H, m, 10-CH₂); 3,43 (1H, d, J=11,5 Γu, 4-CH); 3,53-3,83 (2H, m, 9-CH₂); 3,93 (1H, d, J=11,5 Γu, 3-CH); 4,25 (4H, κ, J=7 Γu, 3,4-COOCH₂CH₃).
 Масс-спектр, m/z: 323 (9,5), 313 (76), 267 (100), 241 (14,2), 239 (11,4), 226 (9,5), 223 (11,4), 207 (9,5), 197 (24), 195 (21), 181 (12,5), 179 (22), 169 (9,5), 167 (15), 153 (50,5), 127 (24), 113 (14), 107 (11), 99 (28,5), 79 (16), 55 (19).

7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո/4,5/դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի էթիլէսթերի սինթեզը եւ կԱՌՈՒՑՎԱԾՔը

Ի. Զ. ԿՈՒՌՈՑՅԱՆ, Ս. Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ,
 Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Վ. ԼԻՆԴՄԱՆ և ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Ուսումնասիրված է 5,5-դիմեթիլ-1,6-դիօքսասպիրո/2,5/օկտան-2-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի ռեակցիան նատրիումի մալոնատի հետ տոլուոլում: Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում է 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո/4,5/դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի էթիլէսթերը, որը թորելիս մասամբ քեէթօքսիկարբոնիլանում է՝ վերածվելով 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո/4,5/դեկան-4-կարբոնաթթվի էթիլէսթերի:

Իենտգենակառուցվածքային անալիզի մեթոդով ուսումնասիրված է 7,7-դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո/4,5/դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի էթիլէսթերի տարածական կառույցը: Բյուրեղները մոնոկլինային են՝ $a=8,864$ (1), $b=17,150$ (2), $c=11,694$ (1) Å, $\beta=107,0$ (1)°, $Z=4$, տարածական խումբը $P2_1/n$: Բացահայտված է, որ լակտոնային օղակի Օ/5/ ատոմը գրավում է քափալ դիրք տետրահիդրոպիրանի օղակի նկատմամբ: Կարբէթօքսի տեղակալիչները լակտոնային օղակի նկատմամբ ունեն պսեվդո-էկվատորիալ, իսկ միմյանց նկատմամբ՝ տրանս-դիրքորոշում:

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ETHYL ESTER OF
 7,7-DIMETHYL-2-OXO-1,8-DIOXASPIRO/4,5/DECAN-3,4-DI-
 CARBOXYLIC ACID**

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSIAN, N. P. GRIGORIAN, M. S. ALEXANIAN,
 H. A. KARAPETIAN, S. V. LINDEMAN and Yu. T. STRUCHKOV

The reaction of ethyl ester of 5,5-dimethyl-1,6-dioxaspiro/2,5/octan-2-carboxylic acid with sodium malonate in toluene has been investigated. It has been demonstrated that as a result of this reaction ethyl ester of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro/4,5/decan-3,4-dicarboxylic acid is produced, which, upon distillation undergoes partial deethoxycarbonylation and converted into ethyl ester of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro/4,5/decan-4-carboxylic acid.

The spatial structure of ethyl ester of 7,7-dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro/4,5/decan-3,4-dicarboxylic acid has been studied by X-ray crystal structure analysis. The crystals are monoclinic, $a=8,864$ (1), $b=17,150$ (2), $c=11,694$ (1) Å, $\beta=107,0$ (1)°, $Z=4$, the spatial group $P2_1/n$. It has been elucidated that O (5) atom of the lactone ring is

axially oriented with respect to tetrahydropyran ring. The carbethoxy-substituents have a pseudo-equatorial orientation with respect to the lactone ring and are trans-oriented with respect to each other.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Енгоян А. П., Вартамян С. А. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1947.
2. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
3. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
4. Schweizer W. B., Dunits Y. D. — Helv. Chim. Acta., 1982, v. 65, f. 5, p. 1547.
5. Bocelli G., Greuter-Loustalot M. H. — Acta Cryst., 1981, v. B37, № 11, p. 2106.
6. Harlow R. I., Simonsen S. H. — Acta Cryst., 1976, v. B32, № 12, p. 2157.
7. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1987, p. 51.
8. Вартамян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 173.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 158—163 (1991 г.)

УДК 547.473.2+547.789.1

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 2-ОКСО-1-ОКСАСПИРО/4,5/ДЕКАН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН и Н. П. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армении, Ереван

Поступило 28 III 1990

Разработан удобный метод дезтоксикарбонилирования диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты в этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты. Установлено, что кислотный гидролиз как диэфира, так и моноэфира приводит к одной и той же 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоте. На основе хлорангидрида последней синтезированы хлорметилкетон и некоторые тиазолы.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Недавно нами было показано, что при взаимодействии этилового эфира 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты с малонатом натрия образуется диэтиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) [1]. Было установлено также, что при перегонке диэфира I происходит частичное дезтоксикарбонилирование и одновременно образуется этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты (II).

В настоящей работе нами разработан удобный метод дезтоксикарбонилирования диэфира I, заключающийся в нагревании диэфира I в диметилсульфоксиде в присутствии хлористого натрия, при этом эфир II образуется с 75% выходом. При кислотном гидролизе ди-