

Издається с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ջարտուղոր),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,  
С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

**Հնգհոռու և ֆիզիկական բիմիա**

Կարուսեյան Հ. Ա., Մարգարյան Շ. Ա., Անտիպին Մ. Յու., Ստրուշկով Յու. Տ. — *Դիէթիսուլֆօքսիդի բյուրեղական և մոլեկուլյար կառուցվածքը* . . . . .

465

**Անօրգանական բիմիա**

Վարուժանյան Ա. Ա., Հովհաննիսյան Ա. Օ. — *Ջերմամշակման ջերմաստիճանի և ֆազային րազադուժյան ազդեցութունը վերամշակված սիլիցիում օքսիդի ծակոտկեն կառուցվածքի վրա* . . . . .  
Նազարյան Ա. Կ., Գրիգորյան Կ. Դ., Բարսեղյան Ս. Հ., Ղազարյան Ա. Մ. — *Հիդրոկանկրիտների մի քանի բյուրեղաքեմիական հատկութունները* . . . . .

487

491

**Օրգանական բիմիա**

Սարգսյան Մ. Ս., Կերոսյան Ս. Ա., Գեորգյան Ա. Ա. — *Կիտրոնաթվի ստացման սինթետիկ մեթոդները* . . . . .  
Պարոնիկյան Ե. Գ., Սիրականյան Ս. Ն., Գրիգորյան Գ. Խ., Նուրավյան Ա. Ս. — *3-Օքսոպիրանոլ, 3,4-Շպիրիդինների ածանցյալների սինթեզը և պակասակ հատկութունները* . . . . .  
Կուրոյան Ռ. Հ., Անխյան Գ. Մ., Վարդանյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Լ. — *Ցիկլոսպիրոպիրոպիրիդինների սինթեզը և հատկութունները* . . . . .  
Ավետիսյան Ա. Ս., Մինասյան Ս. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — *Ֆենոլաթթուների ածանցյալներ: XXXIV. 3-Մեթօքսի-4-(2,3-դիպլամիտոլիօքսի)պրոպօքսիլրենդոյական թթվի սինթեզը* . . . . .  
Գյուլբաղդյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն., Դովլաբյան Վ. Վ. — *Իմիդազոլիդինիլ-սիմ-տրիպիդինների նոր ածանցյալների ստացումը* . . . . .  
Պետրոսյան Վ. Ա., Միրզախանյան Ս. Գ. — *Բուտադիենստիրոլային կառուցուկների բրոմացումը դիմեթիլֆորմամիդի ներկայութեամբ* . . . . .

496

505

509

514

518

522

**Կարև հազարգումներ**

Կուրոյան Ռ. Հ., Մարկոսյան Ա. Ի., Հովհաննիսյան Ա. Շ., Հովհաննիսյան Մ. Հ. — *3-Էթօքսիկարբոնիլ (ցիան)-4-ամինո-1,2-դիհիդրոսպիրո (նավթալին-2,1'-ցիկլոհեքսանների) սինթեզը* . . . . .  
Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Գապոյան Հ. Ս., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզոյան Վ. Ս. — *Պերիմիդինի ածանցյալներ: 5-Ալիլ-0-հիդրազինո-2,4-դիմեթիլպիրիմիդինի բրոմացման ուսուցիչան* . . . . .  
Մազոյան Մ. Ս., Դալստյան Լ. Ռ., Մերուցյան Վ. Վ., Սահակյան Լ. Ա., Չախատյան Գ. Ա., Գաբրիելյան Է. Ս. — *Իմիդազոլ և պիրազոլ պարունակող նոր հեմոտրեֆենոններ միզաթթվի ընտրողական կլանման համար* . . . . .  
Պետրոսյան Վ. Ա., Միրզախանյան Ս. Գ., Մաթևոսյան Մ. Վ., Բոշնյակովա Ա. Ի., Գրիգորյան Է. Ա. — *Ֆոսֆորական թթվի հեքսամեթիլաբիտամիդի և բրոմի կոմպլեքսի մասին* . . . . .

528

530

532

535

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

- Караян А. А., Маркрян Ш. А., Антипин М. Ю., Стручков Ю. Т.* — Кристаллическая и молекулярная структура диэтилсульфоксида . . . . . 483

## Неорганическая химия

- Варужян А. А., Огиняня А. О.* — Влияние температуры термообработки и фазового состава на пористую структуру кремний оксида переработанного . . . . . 487
- Наджарян А. К., Григорян К. Г., Барсегян С. О., Казакян А. М.* — О некоторых кристаллохимических особенностях гидроканкринита . . . . . 491

## Органическая химия

- Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.* — Синтетические методы получения лимонной кислоты . . . . . 496
- Пароникян Е. Г., Сиранкян С. Н., Григорян Г. Х., Нораян А. С.* — Синтез и коронарная активность производных 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов . . . . . 505
- Куроян Р. А., Сяхчян Г. М., Вартамян С. А., Григорян Н. Л.* — Синтез и свойства циклоалканспироимперидинов . . . . . 509
- Аветисян А. С., Минасян С. А., Маркрян Э. А.* — Производные фенолокислот. XXXIV. Синтез 3-метокси-4-[(2,3-дипальмитонокси)пропокси]-бензойной кислоты . . . . . 514
- Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н., Довлатян В. В.* — Получение новых производных имидазолдинил-симм-триазинов . . . . . 518
- Петросян В. А., Мирзаханян С. Г.* — Бромирование бутадиенстирольных каучуков в присутствии диметилформамида . . . . . 522

## Краткие сообщения

- Куроян Р. А., Маркосян А. И., Оганисян А. Ш., Оганисян М. Г.* — Синтез 3-этоксикарбонил(циан)-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексанов) . . . . . 527
- Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С.* — Производные пиримидина. Реакция бромирования 5-аллил-6-гидразино-2,4-диметилпиримидина . . . . . 530
- Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Чухаджян Г. А., Габриелян Э. С.* — Новые имидазол- и пиразолсодержащие гемосорбенты для селективной сорбции мочевой кислоты . . . . . 532
- Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Матевосян М. В., Бошнякова А. М., Григорян Э. А.* — О комплексе гексаметильтриамида фосфорной кислоты с бромом . . . . . 535

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Karapetian H. A., Murgarian Sh. A., Antipln M. Yu., Struchkov Yu. T.* —  
The Crystal and Molecular Structure of Diethylsulfoxide . . . . . 483

## Inorganic Chemistry

- Varuzhanian A. A., Hovhannisian A. O.* — Influence of Heat-Treatment  
Temperature and Phase Composition on Porous Structure of Processed  
Silica . . . . . 487
- Najarian A. K., Grigorian K. G., Barseghian S. H., Ghazanjian A. M.* —  
Some Crystallochemical Peculiarities of Hydrocanerinite . . . . . 491

## Organic Chemistry

- Sargsian M. S., Mkrtoumian S. A., Guevorkian A. A.* — Synthetic Methods  
of Citric Acid Preparation . . . . . 496
- Paroniklan Ye. G., Sirakanian S. N., Grigorian G. Kh., Noravian A. S.* —  
Synthesis of 3-Oxopyrano 3,4-c/pyridine's Derivatives and Investigation  
of Their Coronary Activity . . . . . 505
- Kuroyan R. H., Senekhchian G. M., Vartanian S. H., Grigorian M. L.* —  
Synthesis and Properties of Cycloalkanespiroperidines . . . . . 509
- Avetissian A. S., Minassian S. A., Markarian E. A.* — Phenoloacids Deri-  
vatives. XXXIV. Synthesis of 3-Methoxy-4-(2,3-dipalmitoaloxo)pro-  
poxy/Benzoic Acid . . . . . 514
- Gyulboudaghian L. L., Hambartsoumian E. N., Dovlatian V. V.* — Prepa-  
ration of the New Derivatives of Imidazo[4,5-b]pyridine . . . . . 518
- Petrosian V. A., Mirzakhanian S. G.* — Bromination of Styrene-Butadiene  
Rubbers in the Presence of Dimethylformamide . . . . . 522

## Short Communications

- Kuroyan R. H., Markosian A. I., Hovhannisian A. Sh., Hovhannisian  
M. H.* — Synthesis of 3-Ethoxycarbonyl(cyan)-4-amino-2,3-dihydrospiro-  
naphthalene-2,1'-cyclohexanes/ . . . . . 527
- Melik-Ohanjantian R. G., Gapoyan H. S., Khachatryan V. E., Mirzoyan V. S.* —  
Pyrimidine's Derivatives. Bromination of 5-Allyl-6-hydrazino-2,4-di-  
methylpyrimidine . . . . . 530
- Matsoyan M. S., Galstian L. R., Tseruntian V. V., Sahakian I. A., Chouk-  
hajian G. A., Gabriellian E. S.* — New Imidazole- and Pyrazole con-  
taining Hemosorbents for Uric Acid Selective Sorbtion . . . . . 532
- Petrosian V. A., Mirzakhanian S. G., Matevosian M. V., Boshniakova A. I.,  
Grigorian E. A.* — About the Complex of Hexamethyltriamide of  
Phosphoric Acid with Bromine . . . . . 535

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ  
СТРУКТУРА ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА

А. А. КАРАПЕТЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, М. Ю. АНТИПИН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

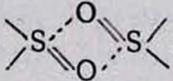
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 17 I 1989

Проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов диэтилсульфоксида (ДЭСО) при температуре  $-80^\circ$ . Два контакта типа  $O \dots HC$  могут рассматриваться как слабые межмолекулярные водородные связи.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 8.

С точки зрения структурной химии серусодержащих органических соединений сульфоксиды отличаются рядом особенностей, в частности, специфическим, и в то же время общим свойством их самоассоциации [1]. При этом важным вопросом является выяснение механизма ассоциации, электронного строения  $S=O$  группы и его влияния на реакционную способность сульфоксидов [2].

В предыдущих работах было показано, что именно ассоциация по типу  $SO \dots HC$ , а не по диполь-дипольному типу , определяет спектральные и физико-химические свойства растворов диалкилсульфоксидов [3]. В этой связи представляет интерес определение кристаллической и молекулярной структуры ДЭСО, ранее не исследованной.

Экспериментальная часть

Монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного исследования, был получен непосредственно на дифрактометре «Синтекс P2<sub>1</sub>» с низкотемпературной приставкой медленным охлаждением жидкости вблизи точки плавления ( $\approx -30^\circ$ ), запаянной в тонкостенный капилляр диаметром 0,2 мм. Определение параметров элементарной ячейки и дифракционный эксперимент с использованием  $MoK_\alpha$ -излучения проводились при температуре  $-80^\circ$ .

Кристаллы моноклинные: при  $-80^\circ$ ,  $a = 5,617$  (5),  $b = 13,187$  (14),  $c = 8,011$  (7) Å,  $\beta = 90,09$  (7)°,  $V = 593$  (2) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{в.ч.}} = 1,19$  г/см<sup>3</sup>,  $z = 4$ , пространственная группа  $P2_1/n$ .

В области  $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  методом  $\theta/2\theta$  сканирования измерено 1188 отражений, из которых 849 оказались ненулевыми. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в блок-диагональном анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода, локализованных в

разностном синтезе электронной плотности, уточнено изотропно. Окончательное значение факторов расходимости  $R = 0,068$  и  $R_w = 0,070$  по 778 отражениям с  $F^2 \geq 4,5\sigma$ . Все расчеты проведены по программам INEXTL [4] на ЭВМ «Эклипс S/200».

### Описание структуры

Строение молекулы с длинами связей и нумерацией атомов показано на рис. 1. В табл. 1 приведены координаты атомов и их температурные параметры. В табл. 2 приведены значения валентных углов. Длина связи S—O 1,496 (4) Å в пределах  $3\sigma$  совпадает с аналогичным значением 1,513 (5) Å, найденным в структуре диметилсульфоксида (ДМСО) [5, 6]. В отличие от ДМСО [5], где значения длин связей S—C разные (1,771 и 1,805 Å), в ДЭСО они фактически совпадают и составляют S—C (1) 1,797 (5) и S—C (3) 1,795 (5) Å. Значения длин связей C (1)—C (2) и C (3)—C (4) одинаковы и составляют 1,496 (8) Å. Фактически одинаковы также и валентные углы OSC (1) 106,9 (2) и OSC (3) 106,5 (2), SC (1) C (2) 111,4 (2) и SC (3) C (4) 111,6 (2)<sup>o</sup>. Значения валентных углов O—S—C, а также значение валентного угла C (1)—S—C (3) 97,3 (2)<sup>o</sup> в пределах  $2\sigma$  совпадают с аналогичными величинами, найденными для ДМСО [5].

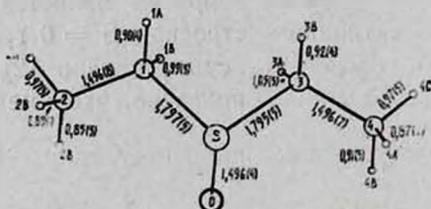


Рис. 1. Строение молекулы ДЭСО с длинами связей и нумерацией атомов.

Попарное равенство однотипных геометрических характеристик, а именно, равенство связей S—C (1) и S—C (3), C (1)—C (2) и C (3)—C (4) и углов O—S—C (1) и O—S—C (3), S—C (1)—C (2) и S—C (3)—C (4), а также попарное равенство внутримолекулярных невалентных расстояний (приведенных в табл. 3) и копланарность трехатомных фрагментов S, C (1), C (2) и S, C (3), C (4) (двугранный угол между их плоскостями равен 6<sup>o</sup>) указывают на то, что молекула ДЭСО в пределах  $2\sigma$  обладает собственной симметрией  $C_m(C_2)$ .

В молекуле ДЭСО, как и в ДМСО, атом серы имеет сильно выраженную пирамидальную конфигурацию. Об этом свидетельствует сумма валентных углов при атоме серы, равная 310,7<sup>o</sup>, и выход атома S из плоскости атомов O, C (1) и C (3) на 0,701 Å (в ДМСО эти соответственно равны 310,9<sup>o</sup> и 0,705 Å [5]).

В кристалле среди межмолекулярных контактов выделяются два контакта типа O...H, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов O и H (2,72 [7], 2,69 [8]). Это указывает на наличие слабых специфических межмолекулярных взаимодействий типа O...HC (рис. 2). Эти контакты можно рассматривать как слабые водородные связи

с параметрами O...C (1) ( $-0,5 + x$ ,  $-0,5 + y$ ,  $-0,5 + z$ ), (O...C 3,46 (1), O...H (1A) 2,65 (4), H—C 0,90 (4) A, O...H—C 150 (3)<sup>2</sup>) и O...C (3) ( $-0,5 + x$ ,  $-0,5 + y$ ,  $-0,5 + z$ ) (O...C 3,40 (1), O...H (3B) 2,58 (4), H—C 0,92 (4) A, O...H—C 147 (3)<sup>6</sup>).

Таблица 1

Координаты атомов в  $\times 10^4$  ( $\times 10^3$  для атомов H) и их эквивалентные изотропные температурные параметры

Атом	$x/a$ ( $\sigma$ )	$y/b$ ( $\sigma$ )	$z/c$ ( $\sigma$ )	$B_{\text{изо}}^{\text{экв}}$
S	-806 (2)	-2122 (1)	-1128 (1)	3,22 (2)
O	-1925 (6)	-1793 (3)	-2734 (4)	4,44 (9)
C (1)	-528 (9)	-3478 (4)	-1215 (7)	4,30 (1)
C (2)	-2913 (10)	-3981 (4)	-1272 (7)	5,10 (2)
C (3)	-2305 (8)	-1828 (4)	-1288 (6)	4,00 (1)
C (4)	2722 (9)	-709 (4)	-1373 (7)	5,00 (2)
H (1A)	25 (8)	-366 (3)	-29 (5)	4 (1)
H (1B)	42 (9)	-355 (4)	-224 (6)	5 (1)
H (2A)	-265 (10)	-471 (4)	-133 (6)	6 (1)
H (2B)	-386 (8)	-379 (3)	-211 (5)	4,0 (9)
H (2C)	-375 (9)	-379 (4)	-44 (6)	6 (1)
H (3A)	294 (8)	-221 (3)	-235 (6)	4,1 (9)
H (3B)	307 (8)	-208 (3)	-36 (5)	4 (1)
H (4A)	241 (10)	-38 (4)	-46 (6)	6 (1)
H (4B)	192 (10)	-41 (4)	-222 (6)	6 (1)
H (4C)	443 (8)	-62 (3)	-138 (5)	4 (1)

Таблица 2

Валенные углы  $\omega$  (град.)

Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )	Угол	$\omega$ ( $\sigma$ )
O—S—C (1)	106,9 (2)	O—S—C (3)	106,5 (2)
S—C (1)—C (2)	111,4 (4)	S—C (3)—C (4)	111,6 (1)
S—C (1)—H (1A)	106 (3)	S—C (3)—H (3A)	107 (2)
S—C (1)—H (1B)	100 (3)	S—C (3)—H (3B)	109 (3)
H (1A)—C (1)—H (1B)	114 (4)	H (3A)—C (3)—H (3B)	109 (4)
C (1)—C (2)—H (2A)	108 (3)	C (3)—C (4)—H (4A)	115 (3)
C (1)—C (2)—H (2B)	115 (3)	C (3)—C (4)—H (4B)	113 (3)
C (1)—C (2)—H (2C)	110 (3)	C (3)—C (4)—H (4C)	106 (3)
H (2A)—C (2)—H (2B)	110 (4)	H (4A)—C (4)—H (4B)	108 (5)
H (2A)—C (2)—H (2C)	114 (5)	H (4A)—C (4)—H (4C)	98 (4)
H (2B)—C (2)—H (2C)	100 (4)	H (4B)—C (4)—H (4C)	116 (4)
C (1)—S—C (3)	97,3 (3)		

Аналогичные контакты найдены в кристаллах ДМСО. Однако для растворов ДМСО существование CH...OS связей трудно подтвер-

дить на основании спектральных исследований. Между тем, концентрационные зависимости ЯМР и ИК параметров ДЭСО объясняются на основе ассоциации их молекул по типу водородной связи [1, 3]. Именно на основании этой модели представляется автопротолит диалкилсульфоксидов.

Таблица 3  
Внутримолекулярные невалентные расстояния

S—C (2)	2,725 (5)	S—C (4)	2,728 (5)
S—H (1A)	2,226 (4)	S—H (3A)	2,33 (5)
S—H (1B)	2,20 (5)	S—H (3B)	2,26 (4)
S—H (2A)	3,56 (5)	S—H (4A)	2,97 (5)
S—H (2B)	2,90 (4)	S—H (4B)	2,87 (5)
S—H (2C)	2,81 (5)	S—H (4C)	3,55 (5)
O—C (1)	2,652 (6)	O—C (3)	2,642 (6)
O—C (2)	3,164 (6)	O—C (4)	3,168 (6)
O—H (1A)	3,37 (4)	O—H (3A)	2,80 (5)
O—H (1B)	2,70 (5)	O—H (3B)	3,41 (4)
O—H (2A)	4,02 (5)	O—H (4A)	3,56 (5)
O—H (2B)	2,89 (4)	O—H (4B)	2,86 (5)
O—H (2C)	3,38 (5)	O—H (4C)	4,04 (5)

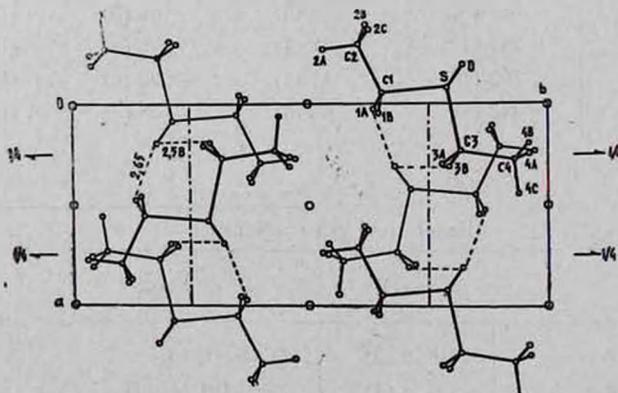


Рис. 2. Проекция в кристаллической структуре ДЭСО.

ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՏՕՔՍԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒՅԱՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Մ. ՅՈՒ. ԱՆՏԻՊԻՆ Լ ՅՈՒ. Տ. ՍՅՐՈՒԶԿՈՎ

Արված է դիէթիլսուլֆօքսիդի մոնոբյուրեղների լրիվ ռենտգենոկառուցվածքային հետազոտությունը  $-80^\circ$ -ում: Մանրամասն ուսումնասիրված են բյուրեղի միջմոլեկուլային կոնտակտները: Գնտված են երկու կոնտակտ  $O...HC$  տիպի, որոնք բնութագրվում են որպես թույլ ջրածնական կապեր: Ստացված արդյունքները լրացնում են սուլֆօքսիդի կառուցվածքի մասին եղած պատկերացումները:

# THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DIETHYLSULFOXIDE

H. A. KARAPETYAN, Sh. A. MARGARIAN, M. Yu. ANTIPIN  
and Yu. T. STRUCHKOV

The exhaustive X-ray structural investigations of diethylsulfoxide single crystals at  $-80^{\circ}$  has been carried out. Intermolecular contacts within the crystal has been examined in detail. It has been found out two contacts of O...HC type, featured as weak intermolecular H-bonds. The results obtained enriches our knowledges about structure of sulf-oxides.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Markarian S. A., Grigorjan K. R., Stmonian L. K.*—J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 1987; v. 83, p. 1189.
2. *Дарст Т.*—Общая органическая химия, т. 5, с. 253.
3. *Маркрян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.*—Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1985, т. 28, № 18, с. 9.
4. *Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т.*—Кристаллография, 1983, т. 29, с. 1029.
5. *Thomas R., Shostaker K. B., Friks K.*—Acta Crystallogr., 1966, v. 21, p. 1, № 1, p. 12.
6. *Харгиттаи И.*—Структурная химия соединений серы. М., Наука, 1986, с. 264.
7. *Vondl A.*—J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 441.
8. *Китайгородский А. И.*—Молекулярные кристаллы. М., Наука, 1971.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 487—491 (1989 г.)*

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284+531.731.43

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ КРЕМНИЙ ОКСИДА ПЕРЕРАБОТАННОГО

А. А. ВАРУЖАНЯН и А. О. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследована пористая структура модификаций кремний оксида переработанного методом ртутной порометрии. Определена зависимость размера и распределения объема пор по их эквивалентным радиусам от условий термообработки и фазового состава. Показана взаимосвязь температуры термообработки, фазового состава КОП и значений общей, открытой и закрытой пористости.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 4.

Кремний оксид переработанный (КОП)—новое и перспективное сырье, предназначенное для получения различных оптических стекол и жаропрочного прозрачного кварцевого стекла. Для получения таких материалов с различными специфическими характеристиками целевого назначения необходимо сырье с изначально заданными ха-

раактеристиками. Поэтому в каждом случае диоксид кремния проходит различную технологическую обработку, предусматривающую получение крупки с определенными физико-химическими свойствами (кажущаяся плотность, удельный вес, фазовый и зерновой составы, пористость, удельная поверхность и др.).

Одной из важных технологических характеристик диоксида кремния является его пористая структура. Поскольку жаропрочное кварцевое стекло получают, в основном, наплавом под вакуумом [1], то сырье должно иметь открытую пористую структуру для быстрого удаления всех летучих компонентов при дегазации. Для варки же оптического стекла открытые поры в крупке диоксида кремния нежелательны, поскольку они способствуют водопоглощению и неправильному составлению шихты, тогда как закрытая пористость не влияет на осветление стекломассы. Поэтому исследование пористой структуры КОП при ее формировании в зависимости от условий термообработки представляется весьма актуальной задачей.

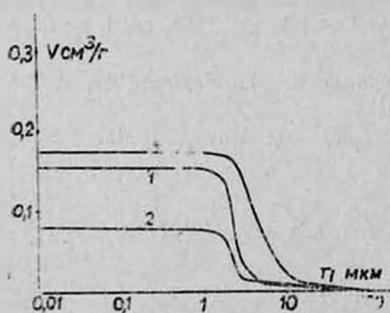


Рис. 1. Интегральные кривые распределения пор по размерам: 1 — КОП, обработанный при 1513 К, 2 — КОП, обработанный при 1623 К, 4 — КОП, кристобалит, обработанный при 1623 К.

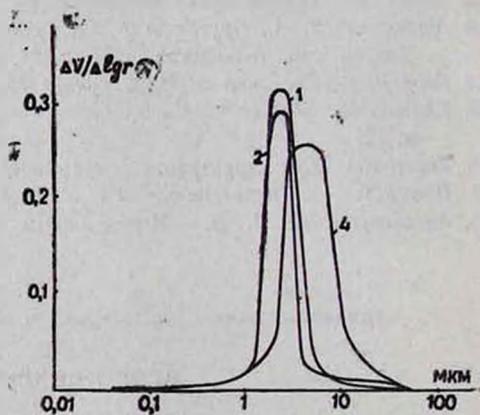


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам: 1 — КОП, обработанный при 1513 К, 2 — КОП, обработанный при 1623 К, 4 — КОП, кристобалит, обработанный при 1623 К.

Для исследования был применен метод ртутной порометрии, известный в настоящее время как наиболее универсальный и охватывающий практически все размеры пор в огнеупорных материалах [2]. Исследования проводились на порометре «Порозиметр Н-70» фирмы «Карло Эрба» (Италия). Количество навески составляло около 1 г. Определения велись по известным методикам [3, 4]. После обработки данных по [4] были получены интегральные (рис. 1) и дифференциальные (рис. 2) ртутные порограммы.

Были выбраны 4 образца КОП аморфной и кристаллической модификаций, фазовый состав которых определялся рентгеноструктурным, микроскопическим и термометрическим анализами. Выбор образцов был продиктован характерными областями их применения: 1 — для наплава кварцевого стекла по тигельной технологии, 2 — по роторной технологии, 3 — для варки оптических стекол, 4 — для наплава оп-

тического кварцевого стекла. Для каждого образца определялись кажущаяся плотность и удельный вес, а по данным ртутной порометрии рассчитывались значения открытой пористости образцов. Эти данные, температура и экспозиция термообработки образцов сведены в таблице. Кроме этого, рассчитаны значения общей и закрытой пористости, приведена удельная поверхность образцов. Для сравнения в таблице представлены также некоторые характеристики исходного диоксида кремния до термообработки.

Пористая структура КОП образована, в основном, межзеренными пространствами; размер и объем пор довольно разнообразны.

Таблица

Физико-химические характеристики модификаций КОП

Температура термообработки и физико-химические характеристики	Образцы				
	исходный	1	2	3	4
Температура термообработки, К	—	1473	1623	1723	1623
Экспозиция, ч	—	4	3	1,5	3
Фазовый состав	аморфн.	аморфн.	аморфн.	аморфн.	кристобалит
Уд. поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	600	9,0	4,7	—	5,7
Кажущаяся плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,9	1,2	1,4	1,9	1,6
Уд. вес, $\text{г}/\text{см}^3$	1,9	2,15	2,17	2,20	2,29
Побш., %	45	44,19	35,48	13,64	30,13
Потк., %	—	18,48	11,20	0,00	27,84
Пзвк., %	—	25,71	24,28	13,64	2,29

Из анализа порограмм следует, что, во-первых, количество мелких пор, радиусом до 1 мкм у аморфных и кристобалитизированного КОП примерно одинаково, во-вторых, количество пор радиусами от 1 до 10 мкм у аморфных модификаций КОП, термообработанных при 1513 и 1623 К, примерно одного порядка, а у кристобалита ~ в два раза больше, чем у аморфного диоксида кремния. Это является неожиданным, если принять во внимание то, что при кристобалитизации частицы диоксида кремния значительно уплотняются. Сказанное связано, по-видимому, с тем, что кристаллическая структура диоксида кремния образуется при сравнительно низких, порядка 1513—1543 К температурах, и при кристобалитизации происходит уменьшение объема отдельных частиц спека, а не всего брикета, приводящее к увеличению объема пор в интервале 1—10 мкм. Кроме того, кристобалит является наиболее тугоплавкой модификацией диоксида кремния, поэтому при дальнейшем повышении температуры до 1623 К объем пор в кристобалите остается сравнительно большим; количество пор радиусами более 10 мкм у аморфных КОП примерно одинаково, а у кристобалита значительно больше по сравнению с аморфным КОП, термообработанным при той же температуре, что и кристобалит. Это можно объяснить значительным опережающим уменьшением собственного объема частиц диоксида кремния при фазовом переходе по сравнению с уменьшением общего объема спека.

Образец аморфного КОП, обработанного при температуре 1723 К, характеризовался нулевой открытой пористостью во всем диапазоне измеряемых радиусов пор.

При сравнении значений открытой пористости аморфного КОП (табл.), термообработанного при 1513, 1623, 1723 К, видно, что с повышением температуры открытая пористость их уменьшается от 18,5% при 1513 К до нуля при 1723 К, а значения закрытой пористости тех же образцов, обработанных при 1513 К и 1623 К, практически равны. По-видимому, при повышении температуры обработки в этом промежутке температур происходит незначительное преобладание процесса исчезновения мелких пор над процессом образования новых пор. Разница же в значениях открытой пористости тех же образцов увеличивается быстрее, примерно на 7%. При наибольшей температуре обработки (1723 К) закрытая пористость уменьшается лишь в 2 раза.

Для кристобалита наблюдается иная картина. При температуре 1623 К кристобалит имеет большую открытую пористость, чем аморфный КОП, обработанный при той же температуре, что, как было сказано выше, связано с образованием его кристаллической структуры и с тем, что в дальнейшем его структура не меняется благодаря тугоплавкости. По той же причине значения закрытой пористости кристобалита в 4—8 раз меньше этих значений у аморфного КОП, обработанного при 1623 и 1723 К. Этим и объясняется лучшее качество кварцевого стекла при наплаве кристобалита.

Таким образом, исследованием пористой структуры модификаций диоксида кремния выявлена зависимость объема, размера и разновидности пор от температуры термообработки и фазового состава, что дает возможность регулировать свойства кремний оксида переработанного в зависимости от его целевого назначения.

**ՋԵՐՄԱՄՇՇԱԿՄԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԵՎ ՅԱԶԱՅԻՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԵՐԱՄՇՇԱԿԱԾ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ ՕՔՍԻԴԻ  
ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ**

**Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ Ե Ա. Օ. ՇՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է վերամշակված սիլիցիում օքսիդի մոդիֆիկացիաների ծակոտկեն կառուցվածքը սնդիկային ծակոտկենաշափման եղանակով:*

*Որոշված է ծակոտիների չափսերի և ըստ էկվիվալենտ շառավիղների նրանց ծավալի կախվածությունը շերամաշակման պայմաններից և ֆազային բաղադրությունից: Յույց է տրված սիլիցիում օքսիդի շերամաշակման շերմաստիճանի և ֆազային բաղադրության փոխադարձ կապվածությունը նրա ընդհանուր, բաց և փակ ծակոտկենության հետ:*

# INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT TEMPERATURE AND PHASE COMPOSITION ON POROUS STRUCTURE OF PROCESSED SILICA

A. A. VARUZHANIAN and A. O. HOVHANNISSIAN

The porous structure of processed silica modifications has been studied by mercury pore-measuring method.

Dependences of pore sizes as well as their volumes distribution, in respect to their equivalent radiuses on conditions of the heat-treatment and phase composition have been determined. The interrelations between heat-treatment temperature, phase composition of processed silica as well as its general, loose and close porosity have been shown.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ботвинкин О. К., Запорожский А. И. — Кварцевое стекло. М., Стройиздат, 1965, с. 46.
2. Стрелов К. К. — Структура и свойства огнеупоров. М., Металлургия, 1972, с. 215.
3. Беркман А. С., Мельникова И. Г. — Пористая проникаемая керамика. Л., Стройиздат, 1969, с. 141.
4. Каплан Ф. С., Каляда Т. Л., Гаенко Н. С., Кортель А. А. — Огнеупоры, 1982, № 12, с. 49.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 491—496 (1989 г.)*

УДК 661.862

## О НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ГИДРОКАНКРИНИТА

А. К. НАДЖАРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН, С. О. БАРСЕГЯН и А. М. КАЗАНЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1988

Исследовано влияние условий взаимодействия полевого шпата с раствором гидроксида натрия на структурные характеристики и состав образующегося гидроканкринита. Впервые показано, что при увеличении количества полевого шпата в исходной реакционной смеси и степени разложения минерала происходит увеличение параметров элементарной ячейки структуры образующегося гидроканкринита, что сопровождается увеличением молярных отношений  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  с одновременным уменьшением соотношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . На основании полученных результатов сделаны выводы о кристаллохимических особенностях гидроканкринита.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Гидроканкринит представляет собой сложный каркасный гидроалюмосиликат натрия, в полостях и каналах структуры которого находятся катионы натрия, молекулы воды и OH-группы [1]. Благодаря особенностям строения гидроканкринит обладает характерными для цеолитов ионообменными свойствами [2], а также пьезоэлектрическими и другими ценными физическими свойствами [3], характер которых зависит от состава и структурных особенностей минерала.

Интерес исследователей к гидроканкриниту обусловлен также тем, что этот минерал образуется в значительных количествах при переработке алюмосиликатного сырья на глинозем и щелочно-силикатные продукты гидрощелочными методами [4—6].

В связи с этим исследованию гидроканкринита посвящен ряд работ [2—9], однако до настоящего времени кристаллохимические особенности указанного минерала выявлены в недостаточной степени. Так, в работе [7] получена разновидность гидроканкринита состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4\text{SiO}_2 \cdot 0,6\text{NaOH} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ . Менее кремнеземистые гидроканкриниты составов  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot x\text{NaOH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  получены в [8]. По мнению авторов этой работы,  $x$  и  $y$  являются переменными и, возможно, взаимозаменяемыми величинами. В отличие от указанных работ, в [6] состав полученной высококремнистой разновидности гидроканкринита выражен в виде  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 0,5\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При такой форме выражения состава предполагается, что алюмокремнекислородный каркас структуры гидроканкринита характеризуется соотношением атомов Si:Al, равном 1, а избыточная часть кремния в виде силиката натрия находится в пустотах структуры минерала. При взаимодействии альбита с раствором NaOH получен гидроканкринит состава  $1,3 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  [9].

В указанных исследованиях разновидности гидроканкринита получены в несодинаковых условиях и не приведены данные о влиянии условий синтеза и, особенно, состава исходной смеси на рентгенометрические характеристики и химический состав образующегося гидроканкринита, сопоставление которых могло в значительной мере расширить существующие представления о природе гидроканкринита.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния изменений соотношения раствора гидроксида натрия концентрации 230 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$  и полевого шпата состава  $0,95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,95\text{SiO}_2$  в исходной реакционной смеси (Ж:Т) от 3 до 8; температур 160—200° и продолжительности процесса 12 ч на структурные характеристики и состав образующегося гидроканкринита.

Опыты проводились по методике, описанной в [4]. Исследования твердых продуктов реакции методами рентгенографии и химического анализа, а также результаты анализа полученных растворов показали, что при взаимодействии щелочного раствора с полевым шпатом в изученных условиях образуется гидроканкринит (рис. 1), а избыточная часть диоксида кремния исходного материала переходит в раствор. При этом состав образующегося гидроканкринита постояен и зависит от условий синтеза (табл.). Так, при температуре 200°, соотношении Ж:Т = 3 и продолжительности реакции 1 ч около 60% исходного полевого шпата разлагается с образованием гидроканкринита и при этом в раствор переходит 114 г/л  $\text{SiO}_2$ . Полученный гидроканкринит имеет состав  $1,16\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,17\text{SiO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ . Расчет дифрактограммы показал, что элементарная ячейка гексагональной структуры гидроканкринита имеет размеры:  $a = 12,682$ ;  $c = 5,164 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

При увеличении продолжительности процесса до 6,5 ч происходит увеличение степени разложения полевого шпата до 83—87%, в

результате чего концентрация перешедшего в раствор диоксида кремния достигает 160 г/л. Это приводит к увеличению молярных отношений  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  с одновременным уменьшением молярного отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  в образующемся гидроканкрините до состава  $1,24\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2\cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$ .

Согласно данным рентгенометрического исследования, указанные изменения состава гидроканкринита приводят к увеличению размеров элементарной ячейки структуры минерала до  $a = 12,791$ ;  $c = 5,194 \pm 0,002 \text{ \AA}$  (рис. 2).

При уменьшении количества полевого шпата в исходной смеси до соотношения Ж:Т = 8 и постоянстве остальных условий опыта про-

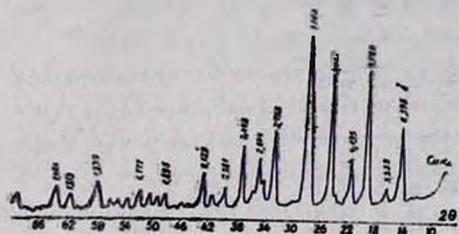


Рис. 1. Дифрактограмма полученного гидроканкринита.

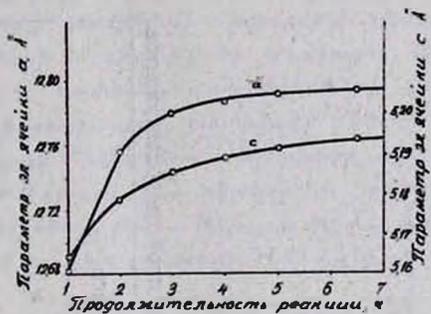


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки гидроканкринита, полученного при 200° и Ж:Т = 3.

исходит уменьшение количества перешедшего в раствор диоксида кремния до 78 г/л. Это приводит к уменьшению молярных отношений  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  с одновременным увеличением молярного отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  в образующемся гидроканкрините до состава  $1,16\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,16\text{SiO}_2\cdot 1,35\text{H}_2\text{O}$ . При этом размеры элементарной ячейки структуры гидроканкринита уменьшаются до  $a = 12,733$ ;  $c = 5,182 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Аналогичное воздействие на состав и структурные характеристики образующегося гидроканкринита оказывает понижение температуры гидротермального процесса. Так, при температуре реакции 160°, соотношении Ж:Т = 3 и продолжительности реакции 12 ч получается гидроканкринит состава  $1,17\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,18\text{SiO}_2\cdot 1,45\text{H}_2\text{O}$  с параметрами элементарной ячейки структуры  $a = 12,712$ ;  $c = 5,158 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

Таким образом, впервые показано увеличение количества албита в исходной реакционной смеси при взаимодействии полевого шпата с раствором гидроксида натрия в гидротермальных условиях и степени его разложения, а следовательно, увеличение количества перешедшего из минерала в раствор диоксида кремния приводит к увеличению параметров элементарной ячейки структуры образующегося гидроканкринита, что сопровождается увеличением молярных отношений  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  с одновременным уменьшением отношения  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что увеличение молярного отношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  в гидроканкрините про-

Таблица

## Химический анализ исходного альбита и полученных проб гидроканкринитов

Условия опыта			Результаты химического анализа, масс. %								Молярное соотношение			
темпера- тура, °С	продол- жительность, ч	соотно- шение Ж : Т	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ппп	Σ	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
												Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Исходный альбит			67,98	0,17	19,42	0,46	0,24	11,21	0,40	0,10	99,98	5,95	0,95	—
250	1	3	39,53	0,11	30,97	0,40	0,15	21,83	не обн.	7,65	100,64	2,17	1,16	1,40
200	6,5	3	41,54	0,12	29,42	0,50	сл.	22,17	не обн.	6,85	100,60	2,40	1,24	1,32
200	6,5	8	39,53	0,12	31,11	0,42	сл.	21,93	не обн.	7,41	100,52	2,16	1,16	1,35
160	12	3	39,46	0,13	30,77	0,39	0,12	21,88	не обн.	7,87	100,62	2,18	1,17	1,45

исходит не путем увеличения соотношения ионов Si:Al в каркасе структуры минерала, что характерно для цеолитов [10], а в результате внедрения соединения кремния в пустоты его структуры, поскольку замещение в каркасе ионов алюминия с радиусом 0,57 Å более мелкими ионами кремния с радиусом 0,39 Å [11] привело бы к уменьшению параметров элементарной ячейки структуры гидроканкринита, что не обнаружено в действительности.

## ՀԻՊՐՈՒԱՆԿՐԻՆԻՏԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲՅՈՒԲՆՂԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Կ. ՆԱԶԱՐԻԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ս. Հ. ԲԱՐՍԵԳԻԱՆ և Ա. Մ. ՂԱԶԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դաշտային շափաթի նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթի հետ փոխհարաբերության պայմանների ազդեցությունը առաջացող հիդրոկանկրինիտի բյուրեղաքիմիական որոշ առանձնահատկությունների վրա:

Պարզված է, որ դաշտային շափաթի քայքայման աստիճանի մեծացման դեպքում, երբ լուծույթում  $\text{SiO}_2$ -ի քանակը համապատասխանաբար ավելանում է, ինչպես նաև ջերմաստիճանի բարձրացման և ռեակցիայի տևողության երկարացման դեպքում տեղի է ունենում  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  և  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  մոլյար հարաբերությունների մեծացում և միաժամանակ  $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  հարաբերության փոքրացում:

Քիմիական բաղադրության այդ պիոփոխությունները բերում են հիդրոկանկրինիտի կառուցվածքի էլեմենտար բջջի մեծացմանը, որը վկայում է սիլիցիումի միացությունների միաներալի խոռոչների մեջ:

## SOME CRYSTALLOCHEMICAL PECULIARITIES OF HYDROCANCERINITE

A. K. NAJARIAN, K. G. GRIGORIAN, S. H. BARSEGHIAN  
and A. M. GHAZANJIAN

The influence of interaction conditions between feld spar and sodium hydroxide solution on composition and structural features of hydrocancrinite thus formed has been studied.

It has been shown that concentration increase of  $\text{SiO}_2$  in the reaction zone results in the increase of  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratios as well as the decrease of  $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio and as an outcome the increase of parameters of elementary cells of hydrocancrinite structure takes place.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы. М., Мир, т. IV, 1966, с. 347.
2. Barrer R. M., Cole S. F., Vittger H. J. — J. Chem. Soc., Ser. „A“, 1970, № 9, p. 1523.
3. Копцик В. А., Кобяков И. Б. — Кристаллография, 1959, т. 4, вып. 2, с. 223.
4. Манвелян М. Г., Наджарян А. К. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1963, т. 16, № 6, с. 590.
5. Китлер И. Н., Лайнер Ю. А. — Нефелины — комплексное сырье алюминиевой промышленности. М., Металлургиздат, 1962, с. 237.

6. Сажин В. С. — Новые гидрохимические способы получения глинозема. Киев, Наукова Думка, 1979, с. 45.
7. Barrer R. M., Folconer J. D. — *Proc. Roy Soc., Ser. "A", Matem. and Phys. Scien.* London, 1956, v. 236. № 1204, p. 227.
8. Торопов Н. А. — Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1956, с. 156.
9. Манвелян М. Г., Наджарян А. К. — *Ари. хим. ж.*, 1967, т. 20, № 11, с. 883.
10. Barrer R. M., Buttitude R. M., Kerr J. S. — *J. Chem. Soc., Ser. "A"*, 1959, № 4, p. 1521.
11. Бокий Г. В. — Кристаллохимия, Изд. МГУ, 1960, с. 164.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 496—505 (1989 г.)*

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.461

### СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

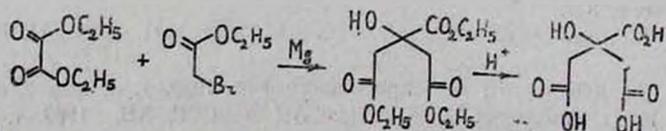
М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IX 1987

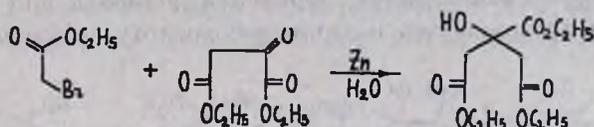
В работе впервые обобщены синтетические методы получения лимонной кислоты. Библ. ссылок 47.

Лимонная кислота находит широкое применение в различных областях народного хозяйства (фармакологии, пищевой промышленности и т. д.), а также служит исходным сырьем для получения итаконовой кислоты [1, 2]. Круг областей применения лимонной кислоты довольно широк. Однако масштабы ее использования могли бы быть еще большими, если бы исходным соединением, из которого в настоящее время производится основное количество лимонной кислоты биохимическими методами, не являлось бы пищевое сырье. В связи с этим внимание многих химиков было обращено на разработку синтетических методов получения лимонной кислоты, основанных на применении доступного и дешевого химического сырья.

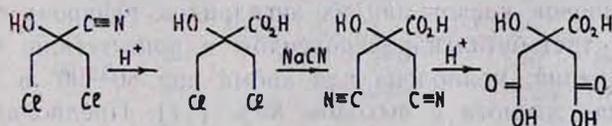
Первые попытки получения синтетической лимонной кислоты были предприняты Пекманом еще в начале века. Конденсацией диэтилового эфира шавелевой кислоты с этиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии магния был получен триэтиловый эфир лимонной кислоты, который при гидролизе превращается в лимонную кислоту [3].



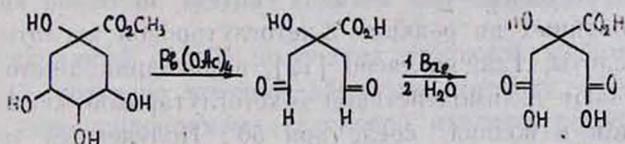
То же соединение было получено по реакции Реформатского из этилового эфира бромуксусной кислоты и диэтилового эфира кетоянтарной кислоты [4].



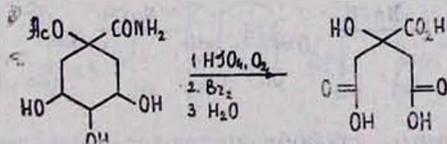
В 1918 году Колен получил лимонную кислоту гидролизом циангидрина дихлорацетона с последующим замещением атомов хлора на цианогруппы и гидролизом полученного динитрила по схеме [5]:



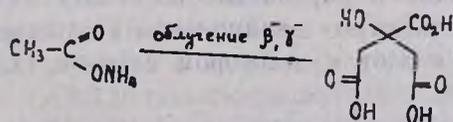
Затем довольно продолжительное время работ по получению синтетической лимонной кислоты в литературе не появлялось. Лишь в конце 30-ых годов Фишер и сотр. опубликовали две работы, в которых был описан синтез лимонной кислоты из производных 1,3,4,5-тетраоксициклогексанкарбоновой (хиной) кислоты. Так, ими было показано, что при окислении метилового эфира хиной кислоты ацетатом свинца образуется 3-гидрокси-3-карбметоксиглutarовый альдегид, который окислительным бромированием и последующим гидролизом превращается в лимонную кислоту с выходом 80% [6].



При окислении хиамидацетата в качестве окислителя была использована смесь йодной кислоты и кислорода. Выход лимонной кислоты 26% [7].

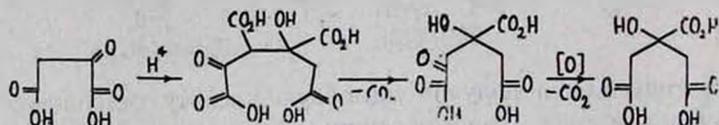


Лимонная кислота наряду с рядом кислот образуется при  $\beta$ - или  $\gamma$ -облучении 2,5% растворов ацетата аммония [8].

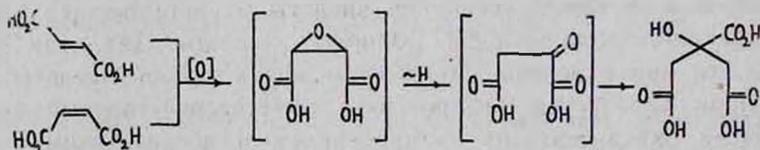


Интенсивные работы по разработке способов получения синтетической лимонной кислоты начались лишь с 1973 года. Виллей и сотр. [9, 10] показали, что при самоконденсации кетоянтарной кислоты

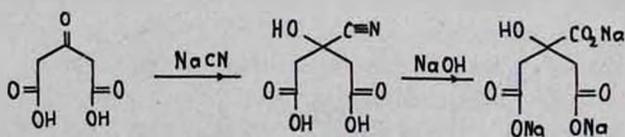
при 25—30° и pH 3—7 в водной среде с высоким выходом образуется 4-гидрокси-3,4-дикарбокси-2-кетогексан-1,6-диовая (лимонно-муравьиная) кислота, которая при окислительном декарбоксилировании в присутствии перманганата калия, пероксида водорода или трет.бутилгидропероксида превращается в лимонную кислоту с выходом 9—42%.



Этим же авторами было показано, что при окислении фумаровой или малеиновой кислот или их ангидридов (эфиров) пероксидом водорода или трет.бутилгидропероксидом в присутствии соединений вольфрама, ванадия, молибдена или хрома при 80—90° в ТГФ образуется лимонная кислота с выходом 85% [11]. Предполагается, что в ходе окисления промежуточно образуется кетоянтарная кислота, которая в условиях реакции превращается в лимонную кислоту по нижеприведенной схеме.



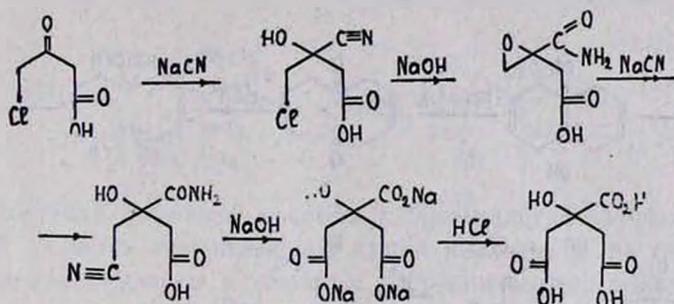
В литературе описан ряд методов синтеза лимонной кислоты или ее солей, основанных на реакции 3-кетоглutarовой кислоты с солями синильной кислоты. Так, согласно [12], циангидрин 3-кетоглutarовой кислоты получают взаимодействием 3-кетоглutarовой кислоты с цианистым натрием в водной среде при 50°. Полученный циангидрин гидролизуют в присутствии гидроксида натрия. Выход тринатриевой соли лимонной кислоты 26%.



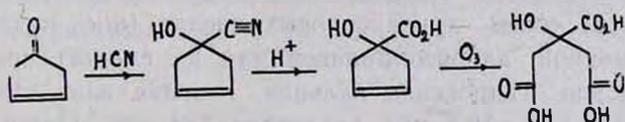
Модификацией этого способа являются методы, предложенные в работах [13—15], где циангидрирование 3-кетоглutarовой кислоты и ее эфиров проводят либо без щелочи, либо в присутствии едкой щелочи, оксидов и карбонатов щелочных металлов. Реакцию проводят в водной среде при эквимольном соотношении 3-кетоглutarовой и синильной кислот и некотором избытке (1,5—2) щелочного агента.

В работах [16—21] для получения лимонной кислоты использована ω-хлорацетоуксусная кислота, получаемая хлорированием дикетена. При взаимодействии ω-хлорацетоуксусной кислоты с цианистым натрием образуется 3-гидрокси-4-хлор-3-цианмасляная кислота. Пос-

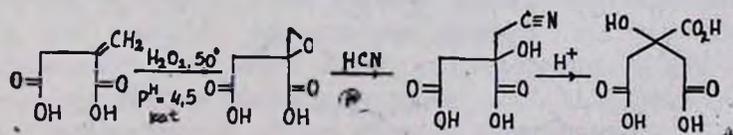
ледную гидролизуют в 3-гидрокси-3-карбамоил-4-хлормасляную кислоту и взаимодействием с основными агентами переводят в 3-карбамоил-3,4-эпоксималяную кислоту. Затем снова проводят циангидрирование и щелочной гидролиз, в результате чего получают тринагриевую соль лимонной кислоты. Общий выход лимонной кислоты 25%.



Исходным сырьем для получения лимонной кислоты циангидринным методом стал также 3-циклопентен-1-он [22, 23]. Было показано, что при взаимодействии последнего с цианистым водородом при 0° образуется 1-гидрокси-1-циано-3-циклопентен, который можно гидролизовать до 1-гидрокси-3-циклопентенкарбоновой кислоты и озонлизом последней получить лимонную кислоту по схеме.

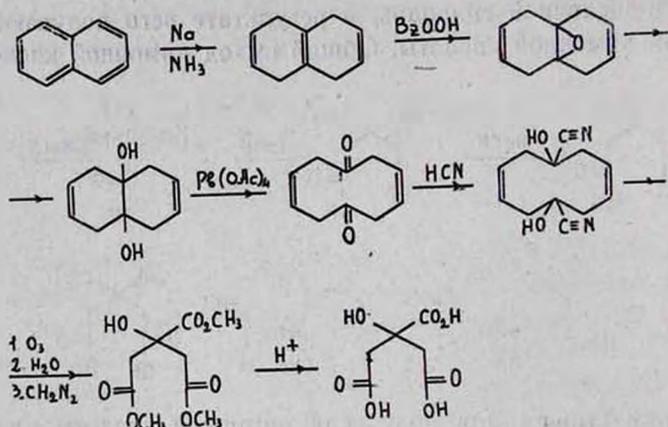


Циангидринный способ получения лимонной кислоты описан и в работе [24], согласно которой лимонную кислоту и ее производные получают эпексидированием итаконовой кислоты пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и гидроксида натрия. Далее циангидрин, образовавшийся при взаимодействии эпексисоединения с цианистым калием гидролизуют до лимонной кислоты (56%).



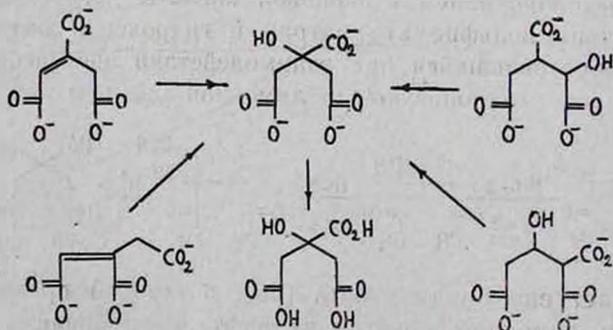
Заслуживает внимания работа [25], в которой предложен способ получения лимонной кислоты из нафталина. Сначала нафталин восстанавливают натрием в жидком аммиаке до изотетралина. Эпексидированием последнего надкислотой получают 9,10-диокси-1,4,5,8,9,10-гексагидронафталин. Последний при взаимодействии сначала с уксусной кислотой, а затем с гидроксидом калия превращается в *транс*-9,10-диокси-1,4,8,9,10-гексагидронафталин, который смесью трихлоруксусной кислоты, глима и ацетата свинца окисляют до 3,8-циклодекадиен-1,6-диона. Дион при взаимодействии с циангидрином ацетона в присутствии поташа переводится в 1,6-диокси-1,6-дицианоциклодекадиен-3,8. Его озонирование, последующее окисление пероксидом

водорода и метилирование диазометаном приводят к триметилловому эфиру лимонной кислоты.



Главным недостатком рассмотренных выше методов является то, что они включают многостадийные процессы, исходные соединения малодоступны и токсичны [26—28], выходы лимонной кислоты часто не превышают 30%.

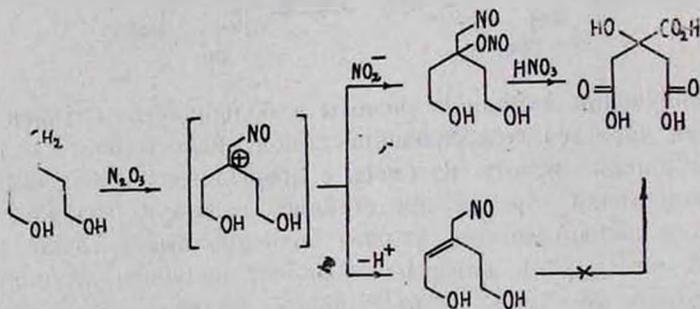
Лимонная кислота с высоким выходом (96%) образуется из соответствующих солей трикарбоновых кислот (*цис*- и *транс*-аконитовой, изолимонной, аллоизолимонной или их смесей) при действии водных растворов гидроксида кальция, магния или стронция при 160—300° и pH 11,3—12,5 под давлением [29, 30]. Очевидно, что в описанных условиях аконитовые кислоты подвергаются гидратации, а изолимонная и аллоизолимонная кислоты—изомеризации.



В американском патенте [31] было описано получение лимонной кислоты из диметилфумарата и метилового эфира ацетоуксусной кислоты. Смесь эфиров нагревают в присутствии метилата натрия, далее обрабатывают конц. соляной кислотой. К полученному аддукту прибавляют 5% раствор хлорноватистокислого натрия вместе с водным раствором гидроксида кальция. Смесь нагревают под давлением при 200° и кальциевую соль гидролизуют катионообменной смолой.

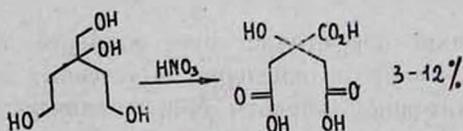


Лимонная кислота с более высоким выходом (85%) получена при окислении 3-метилпентан-1,5-диола азотной кислотой в присутствии трехоксида азота [35] вместо диоксида азота. Повышение выхода в этом случае, на наш взгляд, объясняется тем, что в присутствии более сильного нуклеофила (нитрит-иона) на первой стадии сновые реакции подавляются. При этом выход аддукта становится сравнительно высоким, за счет чего увеличивается и выход лимонной кислоты.

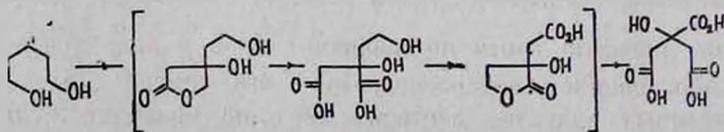


Наиболее существенным недостатком указанных способов [33—35] является малодоступность исходного гликоля. Он образуется из изобутилена в смеси с изомерным ему 3-метилпент-2-ен-1,5-дионом с незначительным выходом [36].

Для получения лимонной кислоты окислению азотной кислотой был подвергнут также 3-гидрокси-3-гидроксиметилпентан-1,5-диол. Однако в этом случае выход лимонной кислоты составляет всего 3—12% [34, 37].



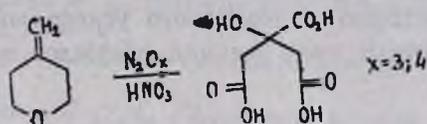
По мнению авторов, очень низкий выход лимонной кислоты объясняется тем, что в данном случае, в отличие от 3-метилпентан-1,5-диола, нет возможности образования промежуточного лактона, который окисляется в более мягких условиях.



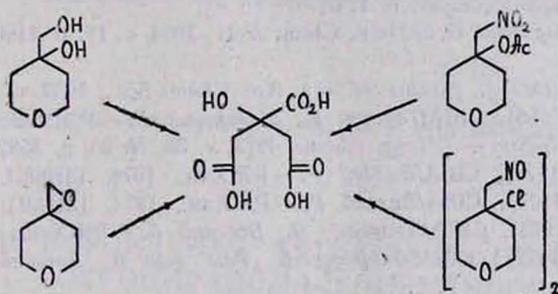
По их мнению, спирты подвергаются окислению азотной кислотой при более высоких температурах, приводя к деструкции молекулы.

В свете вышесказанного более перспективными, по-видимому являются методы получения лимонной кислоты, основанные на окислении одного из отходов производства изопрена—4-метилтетрагидропирана [38] и продуктов его превращения. В работе [39] было показано, что при взаимодействии ( $-15 \div -10^\circ$ ) оксидов азота

4-метилентетрагидропираном и последующем окислении получающихся аддуктов азотной кислотой (40—50°) с высоким выходом образуется лимонная кислота.



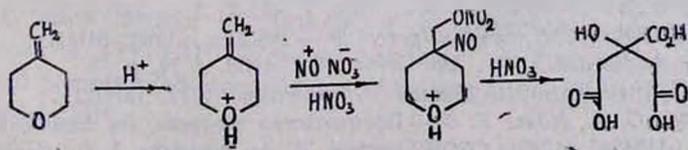
Лимонная кислота получается также при окислении 4-гидрокси-4-гидроксиметилтетрагидропирана [40], 4,4-оксаметилтетрагидропирана [41], 4-ацетокси-4-нитрометилтетрагидропирана [42] и бис(4-нитрозометил-4-хлортетрагидропирана) [43] азотной кислотой.



К тому же времени в литературе появилось еще два сообщения [44, 45], также посвященных окислению 4-метилентетрагидропирана в лимонную кислоту. Однако следует отметить, что авторы указанных сообщений подобрали далеко не оптимальные условия для окисления 4-метилентетрагидропирана в лимонную кислоту.

Согласно работе [44], лимонная кислота получается при окислении 4-метилентетрагидропирана, если проводить реакцию в присутствии трехоксида азота или оксида меди, применяемых в качестве инициаторов окисления. Как отмечено в работах [34, 39], в указанных условиях невозможно получить столь высокий (>90%) выход лимонной кислоты, поскольку оксиды азота являются не инициатором, а реагентом этой двухстадийной реакции.

Некорректные данные о механизме реакции имеются и в работе [45], согласно которой, лимонная кислота получается с выходом 55% при окислении 4-метилентетрагидропирана азотной кислотой в присутствии диоксида азота при  $-5 \div 55^\circ$ . По мнению авторов, на первой стадии образуется аддукт, содержащий С-нитрозильный фрагмент, который далее окисляется в лимонную кислоту.



Если бы реализовался этот необычный тип присоединения, должно было бы образоваться устойчивое С-нитрозосоединение, отличаю-

щееся интенсивным синим цветом [46]. Между тем, аддукты 4-метилентетрагидропирана с любым оксидом азота бесцветны. Поэтому, вероятней всего, эти аддукты являются нитрозосоединениями, имеющими азотистую функцию у первичного углеродного азота.

Подробнее механизм этой реакции обсужден в работе [47].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шрайнер Р., Форд С., Ролл Н. — Синтезы орг. препаратов. М., ИЛ, 1949, т. 2, с. 290.
2. Askew F., Town A. — J. Soc. Chem. Ind. London, 1950, v. 69, p. 97.
3. Pechmann A., Dünschmann S. — Ann., 1891, v. 261, p. 162.
4. Ferrario E. — Gazz. Chim. Ital., 1908, v. 38, № 2, p. 99. — С. А., 1908, v. 2, 2951.
5. Conen L. — Ber., 1918, v. 51, p. 1247.
6. Fischer H., Dangschat G. — Helv. Chim. Acta, 1934, v. 17, p. 1196. — С. А., 1935, v. 29, 1068<sup>a</sup>.
7. Baer E., Groschelntz J., Fischer H. — J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 2607.
8. Пат. 3162591 (1966), США/Торстен Г., Малькольм Г. — РЖХим., 1966, 21Н97П.
9. Willey R., Kim-Ki-Soo — J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 2, p. 3582.
10. Пат. 3755436 (1973), США/Виллей Р. — РЖХим., 1974, 13Н68П.
11. Пат. 3783154 (1973), США/Виллей Р. — РЖХим., 1974, 18Н93П.
12. Пат. 3770796 (1973), США/Лавренце В., Виеганд К. — РЖХим., 1974, 22Н59П.
13. Пат. 4066688 (1977), США/Лавренце В., Том Каи В., Виеганд К. — РЖХим., 1978, 15Н53П.
14. Пат. 4113771 (1978), США/Лавренце В., Том Каи В., Виеганд К. — РЖХим., 1979, 22Н51П.
15. Пат. 3917686 (1975), США/Брусон Г. — РЖХим., 1976, 16Н78П.
16. Пат. 3769337 (1973), США/Виеганд К. — РЖХим., 1974, 18Н91П.
17. Пат. 3769338 (1973), США/Михаэль Д., Тиллмон Р. — РЖХим., 1974, 18Н92П.
18. Пат. 3843692 (1974), США/Виеганд К. — РЖХим., 1975, 15Н59П.
19. Пат. 3962287 (1976), США/Виеганд К. — РЖХим., 1977, 5Н64П.
20. Пат. 3843711 (1974), США/Виеганд К. — РЖХим., 1975, 15Н54П.
21. Пат. 3960941 (1976), США/Виеганд К. — РЖХим., 1977, 4Н42П.
22. Пат. 3852322 (1974), США/Фауб Г. — РЖХим., 1975, 20Р259П.
23. Пат. 3950309 (1976), США/Фауб Г. — РЖХим., 1977, 1Р420П.
24. Франц. заявка 2228762 (1975). — РЖХим., 1976, 3Н39П.
25. Пат. 4249018 (1980), США/Гинзбург Д., Маер В., Векслер А. — РЖХим., 1982, 10Н48П.
26. Пат. 543474 (1973), Швеция/Броуссард Ф. — РЖХим., 1974, 16Н106П.
27. Sulman G., Osteraas J. — Canad. J. Chem., 1963, v. 41, № 10, p. 2718.
28. Banks G., Cohen D., Springull H. — Recueil. trav. chim., 1964, v. 83, № 5, p. 513.
29. Франц. заявка 2387935 (1979) — РЖХим., 1980, 1Н43П.
30. Пат. 4056567 (1977), США/Винсент Л., Едди Г. — РЖХим., 1978, 13Н60П.
31. Пат. 432906 (1981), США/Едди Г., Винсент Л. — РЖХим., 1983, 2Н52П.
32. Пат. 1251732 (1968), ФРГ/Шульц Г. — РЖХим., 1969, 6Л332П.
33. Пат. 4022823 (1977), США/Вилкес Д., Валл Р. — РЖХим., 1978, 3Н75П.
34. Wilkes S., Wall R. — J. Org. Chem., 1930, v. 45, № 2, p. 247.
35. Заявка 2804598 (1979), ФРГ/Шустер Л. — РЖХим., 1980, 9Н41П.
36. Blomgulst A., Verdol J. — J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 78.
37. Пат. 3991126 (1976), США/Баскай Р. — РЖХим., 1977, 15Н42П.
38. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, с. 30.
39. Авт. свид. 1154265 (1985), СССР/Геворкян А. А., Аракелян А. С., Саргсян М. С., Косян С. М., Блажин Ю. М., Огородников С. К., Машиян Ш. М., Мацюян С. Г., Казарян П. И. — Бюлл. изобр., 1985, № 17.

40. Геворкян А. А., Казарян П. И., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 891.
41. Геворкян А. А., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 133
42. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 494.
43. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 129.
44. Авт. свид. 1065403 (1985), СССР/Аветисян А. А., Габриелян С. А., Ксиптеридис В. Х., Мардоян М. К., Мушегян А. В. — Бюлл. изобр., 1984, № 1.
45. Александр В. В., Баталин О. Е., Брусованкина З. А., Пиксон В. В. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 2, с. 462.
46. Химия нитро- и нитрозогрупп/под ред. Фойера Г. — М., Мир, 1972, т. 1, с. 100.
47. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 10, с. 2220.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 505—509 (1989 г.)

УДК 547.816+547.83

## СИНТЕЗ И КОРОНАРНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ОКСОПИРАНО/3,4-с/-ПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, С. Н. СИРАКАНЯН, Г. Х. ГРИГОРЯН и А. С. НОРАВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

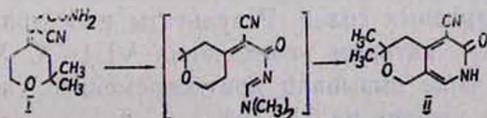
Разработаны новые методы синтеза производных 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов на базе 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. Изучена коронарная активность синтезированных соединений.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

Многие производные конденсированных пиридинов широко применяются в медицине. В частности, производные 3-оксо-4-циано-5,6,7,8-тетрагидроизохинолина являются кардиотоническими средствами [1], а 4-бензилиден-5,6,7,8-тетрагидро-1,3(2Н, 4Н)-изохинолиндион (тезимид) нашел применение в качестве противовоспалительного препарата [2].

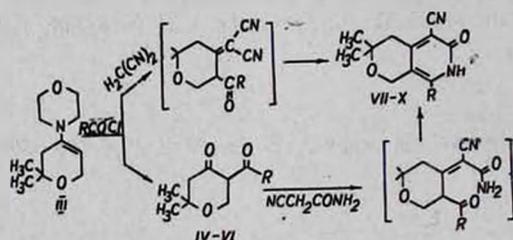
Исходя из вышесказанного были разработаны методы синтеза гетероаналогов тетрагидроизохинолинов—3-оксопирано/3,4-с/пиридинов с целью изучения их биологических свойств.

Синтез осуществлен на базе 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она. Взаимодействием амида 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилиденциануксусной кислоты (I) [3] с диэтилацеталем диметилформамида получен 5,6-диметил-5,6-дигидро-3-оксо-4-циан-8Н-пирано/3,4-с/пиридин (II) с выходом 20%.



Попытки повышения выхода путем применения катализаторов ( $C_2H_5ONa$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3(C_2H_5)_2O$ ) не дали ощутимого эффекта.

С целью получения производных пирано/3,4-с/пиридинов, содержащих в I положении алкильные и арильные заместители, был разработан метод на основе 2,2-диметил-4-морфолино-2,3-дигидро-6Н-пирана (III) [4]. Взаимодействием енамина III с хлорангидридом фенилуксусной кислоты и малонитрилом получен 3-оксопирано/3,4-с/пиридин (VII). Другой метод получения пирано/3,4-с/пиридинов включает в себя выделение  $\beta$ -дикетонов IV—VI и конденсацию последних с цианацетамидом.



IV, VIII.  $R = C_2H_5$ ; V, IX.  $R = \text{C}_4\text{H}_7$ ; VI, X.  $R = C_6H_4NO_2$ ; VII.  $R = CH_2C_6H_5$ .

При этом атака активной метиленовой группы цианацетамида направляется на карбонильную группу пиранового кольца, т. к. в шестичленных циклических кетонах карбонильная группа более реакционноспособна, чем в алфатической цепи [5].

Кроме того, доказано, что аналогичная циклизация в циклогексановом ряду приводит к производным 3-оксо-5,6,7,8-тетрагидроизохинолина [6].

Выходы пиранопиридинов VIII—X, в зависимости от характера ацильного (арильного) заместителя в  $\beta$ -дикетонах IV—VI, различны. Так, выход соединения X, содержащего в I положении кольца *m*-нитрофенильный радикал, всего 18,5%. Нужно отметить, что вышеописанным одностадийным методом его получить вообще не удалось.

В ИК спектрах соединений IV—VI наряду с поглощениями, характерными для карбонильных групп в областях 1730—1750 и 1650—1720  $cm^{-1}$ , присутствуют полосы поглощения енольных  $C=C$  связей в области 1600—1630  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о кето-енольной таутомерии у  $\beta$ -дикетонов пиранового ряда. В ИК спектрах 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов II, VII—X присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильной группы в области 1640—1660, нитрильной—2220—2240 и слабой NH-группы в области 3150  $cm^{-1}$ . В спектре ПМР сигнал СН-группы (соединение II) проявляется в виде сингleta в области 7,50 м. д.

Изучена коронарная активность производных 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов и их натриевых солей. Результаты исследований показали, что из них наиболее активны соединения VIII—X. Указанные соединения в дозе 2 мг/кг вызвали кратковременное увеличение коронарного кровотока в среднем на 60—70%.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60», ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5. Проявитель—пары йода.

*6,6-Диметил-5,6-дигидро-3-оксо-4-циан-8Н-пирано[3,4-с]пиридин (II).* Раствор 1,94 г (0,01 моля) амида I и 2 мл (0,012 моля) диэтилацетата диметилформамида в 5 мл бензола кипятят 3 ч с обратным холодильником. Отгоняют бензол досуха, к остатку прибавляют 2 мл этанола, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

*5-Ацил-2,2-диметилтетрагидропиран-4-оны (IV—VI).* К раствору 19,7 г (0,1 моля) енамина III, 11,9 г (0,12 моля) триэтиламина в 140 мл сухого бензола при перемешивании по каплям прибавляют 0,12 моля соответствующего хлорангидрида, поддерживая температуру смеси в пределах 35—40°. Смесь оставляют на 1 ч при 35° и кипятят 30 мин с обратным холодильником. После охлаждения к смеси добавляют 50 мл 20% раствора соляной кислоты и кипятят 30 мин с обратным холодильником. После охлаждения водный слой отделяют, бензольный слой промывают водой до нейтральной реакции. К водному раствору прибавляют 10% раствор гидроксида натрия до установления pH 5—6 и экстрагируют дважды бензолом. Объединенные бензольные экстракты сушат сернокислым магнием, отгоняют бензол. Остаток перегоняют (табл.).

*1-Бензил-6,6-диметил-5,6-дигидро-3-оксо-4-циан-8Н-пирано[3,4-с]пиридин (VII).* К раствору 7,9 г (0,04 моля) енамина III и 4,5 г (0,045 моля) триэтиламина в 50 мл сухого хлороформа при нагревании до 35° и при перемешивании прибавляют по каплям в течение 15 мин 6,1 г (0,04 моля) хлорангидрида фенилуксусной кислоты. Смесь перемешивают при 35° еще 1 ч, прибавляют 3,3 г (0,05 моля) динитрида малоновой кислоты и кипятят 3 ч. Отгоняют хлороформ, к остатку прибавляют 10 мл этанола, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом. Перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

*1-Замещенные-6,6-диметил-5,6-дигидро-3-оксо-4-циан-8Н-пирано[3,4-с]пиридины (VIII—X).* К раствору 0,1 моля β-дикетонов IV—VI, 13,6 г (0,16 моля) цианацетамида в 70 мл этанола прибавляют 25 мл диэтиламина. Смесь кипятят с обратным холодильником 6 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат, перекристаллизовывают из абс. этанола (табл.).

## Физико-химические константы соединений II, IV-X

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C или Т. кип., °C/мм	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R <sub>f</sub>	ИКС, ν, см <sup>-1</sup>	ПМР, δ, м. д. (ДМСО)
			C	H	N		C	H	N			
II	20,0	243—244	64,65	5,97	13,59	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64,70	5,92	13,71	0,62	3150 (NH), 2220 (CN), 1650 (CO), 1610 (C=C ар)	7,50 (1H, с, CH), 4,5 (2H, т, CH <sub>2</sub> O), 2,8 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,3 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )
IV	57,3	120—123 (5)	64,98	8,64	—	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	65,19	8,75	—	—	1750, 1720 (CO), 1630 (C=C)	—
V	42,3	170—172 (5)	64,67	6,08	—	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>1</sub>	64,85	6,34	—	—	1730, 1680 (CO), 1600 (C=C)	—
VI	49,7	масло	60,75	5,51	5,18	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub>	60,64	5,45	5,04	—	1740, 1650 (CO), 1620 (C=C), 1600 (C=C ар.), 1540, 1360 (NO <sub>2</sub> )	—
VII	13,4	229—230	73,28	6,07	9,35	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73,44	6,16	9,51	0,57	2240 (CN), 1660 (CO), 1600 (C=C ар.)	7,2 (5H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 4,6 (2H, т, CH <sub>2</sub> O), 4,1 (2H, д, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 2,9 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,2 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )
VIII	55,2	300—301	67,07	6,76	11,94	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,23	6,94	6,94	0,53	3140 (NH), 2230 (CN), 1650 (CO), 1600 (C=C ар)	4,6 (2H, т, CH <sub>2</sub> O), 2,8 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 2,4 (2H, кв, J=7 Гц, CH <sub>2</sub> ), 1,2 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> ), 1,1 (3H, т, J=7 Гц, CH <sub>3</sub> )
IX	46,2	297—298	66,81	5,36	10,52	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,65	5,22	10,36	0,52	3120 (NH), 2230 (CN), 1640 (CO), 1580 (C=C ар)	7,7 (1H, д, CH), 7,0 (1H, д, CH), 6,6 (1H, м, CH), 4,9 (2H, т, CH <sub>2</sub> O), 2,9 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,2 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )
X	18,5	299—300	62,64	4,39	12,80	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62,75	4,64	12,91	0,58	3120 (NH), 2230 (CN), 1660 (CO), 1590 (C=C ар) 1530, 1350 (NO <sub>2</sub> )	7,8—8,3 (4H, м, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 4,3 (2H, т, CH <sub>2</sub> O), 2,7 (2H, т, CH <sub>2</sub> ), 1,3 (6H, с, 2CH <sub>3</sub> )

3-ՕՔՍՈՊԻՐԱՆՈ(3,4-Շ)ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ԱՇՁՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ  
ՊԱԿԱԶԻՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ս. Ն. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Գ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Մշակված են 3-օքսոպիրանո (3,4-Շ) պիրիդինների ստացման նոր նշանակներ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-օնի հիման վրա: Ուսումնասիրված են սրտի պսակաձև անոթները լայնացնող հատկությունները:

SYNTHESIS OF 3-OXOPYRANO/3,4-c-PYRIDINE'S DERIVATIVES  
AND INVESTIGATION OF THEIR CORONARY ACTIVITY

Ye. G. PARONIKIAN, S. N. SIRAKANIAN, G. Kh. GRIGORIAN  
and A. S. NORAVIAN

New methods of preparation of 3-oxopyrano/3,4-c/pyridine's derivatives on the basis of 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-ones have been elaborated, which have been tested for coronary activity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 6219570 (1987), Япония *Kolho T., Otsuka K., Ito T., Kitano T., Muryama M., Hirayama M.* — С. А., 1987, v. 106, 176194n.
2. *Negwer M.* — Organic chemical drugs and their synonyms, Berlin, Acad. Verlag, 1987, v. 1, p. 671
3. *Норавян А. С., Оганесян А. Ш., Басенцян К. Н., Вартинян С. А.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 115.
4. *Арутюнян Н. С., Абгарян Э. А., Акопян Л. А., Вартамян С. А.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 570.
5. *Матве Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж.* — Изменение и введение функции в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 155.
6. *Rosowsky A., Papathanasopoulou N.* — J. Med. Chem., 1974, v. 17, p. 1273.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 509—513 (1989 г.)

УДК 547.822.3

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ЦИКЛОАЛКАНСПИРОПИПЕРИДИНОВ

Р. А. КУРОЯН, Г. М. СХХЧЯН, С. А. ВАРТАНЯН И Н. Л. ГРИГОРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

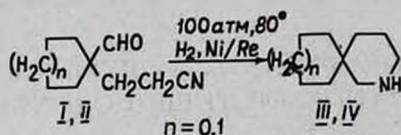
Поступило 8 IV 1988

Разработан общий метод синтеза циклоалканспиропиперидинов гидрированием с одновременной циклизацией альдегидонитрилов циклопентанового и циклогексанового рядов. Исследованы некоторые превращения спироаминов с целью выявления их биологических свойств.

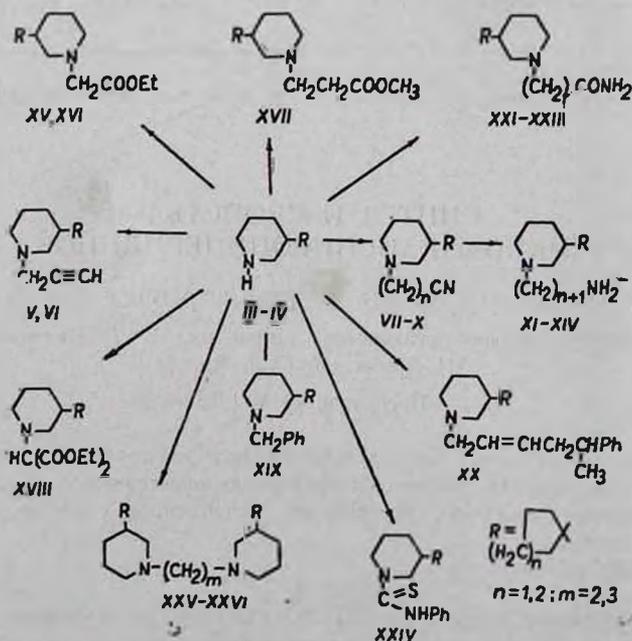
Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

В продолжение работ [1, 2] по синтезу и изучению биологических свойств спирогетероциклических соединений на основе альдеги-

донитрилов карбоциклических рядов разработан общий метод синтеза циклоалканспиропиперидинов, в которых пиперидиновое кольцо спирочленено с карбоциклами в третьем положении. Гидрирование и одновременная циклизация альдегидонитрилов I, II проведены в автоклаве при давлении водорода 100 атм и температуре 80° в течение 8 ч в присутствии катализатора никеля Ренея по схеме:



С целью изучения биологических свойств на основе синтезированных спирогетероциклических соединений получен ряд производных, функциональные группы в которых удалены друг от друга различным числом метиленовых групп. При взаимодействии спироаминов III и IV с пропаргилбромидом в среде ацетонитрила получены N-пропаргильные производные V, VI, реакцией с хлорацетонитрилом и акрилонитрилом—аминонитрилы VII—X, которые восстановлены тетрагидроалюминатом лития до диаминов XI—XIV. Эфиры XV—XVIII синтезированы взаимодействием с эфирами бромуксусной, акриловой и броммалоновой кислот; реакцией с хлористым бензилом и 5-фенил-1-хлор-2-гексенон получены производные XIX и XX. Аминоамиды XXI—XXIII легко образуются при взаимодействии III, IV с хлорацетамидом и акриламидом, а реакция с фенилизотиоцианатом приводит к тавтоамиду XXIV. Биспироциклические соединения XXV и XXVI синтезированы конденсацией спироаминов III и IV с 1,2-дибромэтаном и 1,3-дибромпропаном.



Чистота полученных соединений установлена ГЖХ, а структура подтверждена ИК, ПМР и масс-спектрометрическими методами анализа.

Исследования в области анестезиологии показали, что пропаргильное производное VI и нитрил VII проявляют высокую местноанестезирующую активность, но они оказались токсичными. Изучено также пестицидное действие гидрохлоридов синтезированных соединений. Показано, что соединения V—VII обладают высокой фунгицидной активностью. Кроме того, у соединения VI обнаружена высокая инсектицидная, а у гидрохлорида соединения VII—высокая гербицидная активность.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1320 с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник, ПМР спектры—на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС. ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка 120×0,3 см, неподвижная фаза «Silicon Elastomer E-301» 6% на хроматоне N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Время удерживания ( $t_R$ ) приведено в таблице. Газ-носитель—азот, 0,9—1,2 л/ч. Характеристики соединений V—XXVII приведены в таблице.

**7-Азаспиро[4,5]декан (III).** В автоклав загружают 9,5 г (0,063 моля) 1-β-цианоэтил-1-формилциклопентана [3] в 30 мл абс. этанола, 2,5 г никеля Ренея и гидрируют при давлении водорода 100 атм и температуре 80° в течение 8 ч. По окончании катализатор отфильтровывают, отгоняют этанол, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,3 г (49,1%) спироамина III, т. кип. 50—52°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4880;  $d_4^{20}$  0,9250,  $m/e$  139, время удерживания 2,1 мин/142°. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3240—3280 (NH). ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,11—1,75 м (12H, NH, 1,2,3,4,9,10-CH<sub>2</sub>), 2,41 с (2H, 6-CH<sub>2</sub>); 2,55—3,16 м (2H, 8-CH<sub>2</sub>). Найдено, %: C 77,80; H 12,20; N 10,10. C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N. Вычислено, %: C 77,63; H 12,30; N 10,06. Гидрохлорид, г. пл. 107—109°.

**2-Азаспиро[5,5]ундекан (IV)** получают аналогично III с выходом 44,9%. Т. кип. 70—72°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  0,9252;  $m/e$  153, время удерживания 1,3 мин/180°. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3270—3300 (NH). ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,36 ш. с. (14H, NH, 4,5,7,8,9,10,11-CH<sub>2</sub>); 2,5 с (2H, 3-CH<sub>2</sub>); 2,6 с (2H, 1-CH<sub>2</sub>). Найдено, %: C 78,25; H 12,36; N 9,07. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено, %: C 78,36; H 12,49; N 9,13. Гидрохлорид, т. пл. 153—155°.

**7-R-7-Азаспиро[4,5]деканы (V, VII).** Смесь 1,39 г (0,01 моля) спироамина III, 2 г углекислого калия, 1 мл воды, 5 мл ацетонитрила и 2,8 г (0,01 моля) пропаргилбромида или 0,8 г (0,01 моля) хлорацетонитрила нагревают при 40—45° в течение 5—6 ч. По окончании нагревания подкисляют 18% соляной кислотой и промывают эфиром. Водный раствор обрабатывают конц. раствором углекислого калия и экстрагируют эфиром, сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме.

*2-R-2-Азаспиро/5,5/ундеканы (VI, VIII, XVIII, XIX, XX)* получают аналогично из спироамина IV и пропаргилбромиды, хлорацетонитрила, диэтилового эфира броммалоновой кислоты, хлористого бензила или 5-фенил-1-хлоргексена-2, соответственно.

*7-β-Цианоэтил-7-азаспиро/4,5/декан (IX)*. Смесь 0,02 моля спироамина II и 0,04 моля акрилонитрила нагревают при 95—100° 10 ч и перегоняют в вакууме.

*2-β-Цианоэтил-2-азаспиро/5,5/ундекан (X)* получают аналогично из спироамина IV и акрилонитрила.

*7-R-7-Азаспиро/4,5/деканы (XI, XIII)*. К охлажденному в бане со льдом и солью раствору 0,4 г (0,01 моля) тетрагидроалюмината лития в 10 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 0,033 моля нитрила VII или IX в 15 мл сухого эфира так, чтобы температура реакционной смеси не превышала —5°. При 0° перемешивают массу в течение 1 ч, после чего при —5° последовательно прибавляют по каплям 0,4 мл воды, 0,4 мл 15% раствора едкого натра и 1,2 мл воды. Эфирный раствор сливают с осадка. Последний тщательно промывают эфиром, объединяют эфирные растворы, сушат сернокислым магнием. Отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме.

*2-R-2-Азаспиро/5,5/ундеканы (XII, XIV)* получены аналогично из нитрилов VIII и X восстановлением тетрагидроалюминатом лития.

*7-Этоксикарбонилметил-7-азаспиро/4,5/декан (XV)*. Смесь 0,6 г (0,0043 моля) спироамина III, 0,72 г (0,0043 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 0,86 г углекислого калия, 0,43 мл воды и 5 мл ацетонитрила нагревают 75° в течение 12—13 ч. Охладив, подкисляют 18% соляной кислотой, экстрагируют эфиром. Водный раствор обрабатывают конц. раствором углекислого калия до сильнощелочной реакции, после чего экстрагируют эфиром. Высушив экстракт сернокислым магнием и отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме.

*2-Этоксикарбонилметил-2-азаспиро/5,5/ундекан (XVI)* получают аналогично из 0,05 моля спироамина IV и 0,05 моля этилового эфира бромуксусной кислоты.

*2-β-Метоксикарбонилэтил-2-азаспиро/5,5/ундекан (XVII)*. Смесь 1,9 г (0,012 моля) спироамина IV и 1,4 г (0,015 моля) свежеперегнанного метилового эфира акриловой кислоты нагревают при 90—95° 6 ч и перегоняют в вакууме.

*7-Карбаомилметил-7-азаспиро/4,5/декан (XXI)*. Смесь 1,39 г (0,01 моля) спироамина III, 0,95 г (0,01 моля) α-хлорацетамида, 2 г углекислого калия, 1 мл воды и 10 мл ацетонитрила нагревают при 75° 5—6 ч. Экстрагируют эфиром, высушивают сернокислым магнием. Отогнав растворители, остаток перегоняют в вакууме.

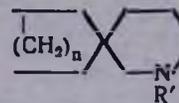
*2-Карбаомилметил-2-азаспиро/5,5/ундекан (XXII)* получают аналогично из 0,019 моля спироамина IV и 0,019 моля α-хлорацетамида.

*2-R-2-Азаспиро/5,5/ундекан (XXIII, XXIV)*. Смесь 0,015 моля спироамина IV в 0,015 моля акриламида или 0,02 моля фенил-изо-тиоцианата нагревают при 80—85° в течение 5—6 ч. Амид XXIII перегоняют в вакууме, а тиоамид XXIV перекристаллизовывают из гексана.

Таблица

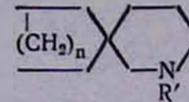
Соединение	пектр, см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, δ, м. д. (в ССl <sub>4</sub> )	Т. пл. гидро- или дигидро-хлоридов, °С
V	-CH <sub>2</sub> (≡CH)	2,06 τ (1H, C≡CH); 3,15 д (2H, CH <sub>2</sub> C≡)	160—161
VI	-CH <sub>2</sub> H)	2,01 τ (1H, C≡CH); 3,13 д (2H, CH <sub>2</sub> C≡)	196—197
VII	-CH <sub>2</sub> 5 (C≡N)	3,38 с (2H, CH <sub>2</sub> CN)	150—151
VIII	-CH <sub>2</sub> N)	3,33 с (2H, CH <sub>2</sub> CN)	180—182
IX	-CH <sub>2</sub> N)	2,2—2,9 м (4H, 8-CH <sub>2</sub> ; CH <sub>2</sub> CN)	205—207
X	-CH <sub>2</sub> 0 (C≡N)	2,3—2,6 м (6H, 3, α,β-CH <sub>2</sub> )	213—215
XI	-CH <sub>2</sub> 0 (NH <sub>2</sub> )	—	сильная гигроскоп.
XII	-CH <sub>2</sub> 0 (NH <sub>2</sub> )	5,1 с (2H, NH <sub>2</sub> )	сильная гигроскоп.
XIII	-CH <sub>2</sub> 0 (NH <sub>2</sub> )	—	112—114
XIV	-CH <sub>2</sub> 0 (NH <sub>2</sub> )	—	220—222
XV	-CH <sub>2</sub> 0 (C=O)	—	50—52
XVI	-CH <sub>2</sub> 0 (C=C)	1,23 τ [3H, CH <sub>3</sub> (этил)]; 4,01 κ [2H, CH <sub>2</sub> (этил)]	120—122
XVII	-CH <sub>2</sub> O)	2,35—2,65 м (6H, 3, α,β-CH <sub>2</sub> ); 3,58 с (3H, OCH <sub>3</sub> )	208—210
XVIII	-CH <sub>2</sub> O)	—	сильная гигроскоп.
XIX	-CH <sub>2</sub> 5 (C=C ар)	3,33 с (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,16 с (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	209—211
XX	-CH <sub>2</sub> 5 (C=C а, β) C)	—	192—194
XXI	-CH <sub>2</sub> 0 (C=O) 0, 3450 (NH <sub>2</sub> )	—	—
XXII	-CH <sub>2</sub> O) 2)	2,77 с (2H, NCH <sub>2</sub> C=O) 7,0 с (2H, NH <sub>2</sub> )	—
XXIII	CH <sub>2</sub> 0 (C=O) 0 (NH <sub>2</sub> )	—	225—227
XXIV	S=C 0 (C=C ар.) 0 (NH)	—	—

## Замещенные 7-азаспиро[4,5]деканы и 2-азаспиро[5,5]ундеканы (V-XXVI)



Соединение	R'	n	Выход, %	Т. кип., °C/мм Т. пл., °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	τ <sub>R</sub> , мин/°C	Найдено, %			Вычислено, %			
								C	H	N <sub>(S)</sub>	C	H	N <sub>(S)</sub>	
V	-CH <sub>2</sub> C≡CH	1	67,7	82-83/1,5	1,0085	1,4940	1,5/182	81,40	10,71	7,85	81,29	10,80	7,50	330
VI	-CH <sub>2</sub> C≡CH	2	72	97-99/2	0,9699	1,4980	2,3/180	81,45	11,19	7,28	81,61	11,06	7,32	331
VII	-CH <sub>2</sub> C≡N	1	84,3	108-110/2	1,0802	1,4900	2,2/182	74,25	10,10	15,60	7,1	10,17	15,71	225
VIII	-CH <sub>2</sub> C≡N	2	76,9	117-119/2	1,0041	1,4960	1,9/204	74,81	10,43	14,39	74,95	10,48	14,57	225
IX	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ≡N	1	75,5	120-122/1	0,9643	1,4880	2,7/200	75,08	10,52	14,60	74,95	10,48	14,57	227
X	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡N	2	88,9	136-138/2	0,9744	1,4930	—	75,52	10,81	13,44	75,67	10,75	13,58	226
XI	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	56,3	86-87/0,5	0,9306	1,4910	1,9/200	72,53	12,18	15,25	72,17	12,16	15,36	327
XII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	54,8	108-110/2	0,9484	2,4960	—	73,51	12,25	14,32	73,41	12,32	14,27	330
XIII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	68,7	99-101/0,5	0,9303	1,4910	2,3/200	73,36	12,31	14,37	73,1	12,32	14,27	327
XIV	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	54,1	119-121/1,5	0,9801	1,4950	—	74,39	12,38	13,25	74,22	12,46	13,31	330
XV	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	52	102-104/1	1,0041	1,4780	—	69,30	10,15	6,19	69,29	10,28	6,21	175
XVI	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	25,9	115-117/1,5	1,0030	1,4810	3,2/200	70,09	10,48	5,81	70,25	10,52	5,85	1760
XVII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	2	62,7	123-125/1,5	1,0090	1,4830	—	70,32	10,44	5,80	70,25	10,52	—	1760
XVIII	-CH(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	51,4	158-160/1,5	1,0521	1,4810	—	65,42	9,19	4,48	65,56	9,38	4,49	1735

Замещенные 7-азаспиро[4,5]деканы и 2-азаспиро[5,5]ундеканы (V—XXVI)



Таблица

Соединение	R'	n	Выход, %	Т. кип., °С/мм Т. пл., °С	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	τ <sub>R</sub> , мин/°С	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	Спектр ПМР, δ, м. д. (в ССl <sub>4</sub> )	Т. на- гидро- или дигидро-хлоридов, °С
								С	Н	N <sub>(S)</sub>	С	Н	N <sub>(S)</sub>			
V	-CH <sub>2</sub> C≡CH	1	67,7	82—83/1,5	1,0085	1,4940	1,5/182	81,40	10,71	7,85	81,29	10,80	7,50	3300—3310 (≡CH)	2,06 τ (1H, C≡CH); 3,15 л (2H, CH <sub>2</sub> C≡)	160—161
VI	-CH <sub>2</sub> C≡CH	2	72	97—99/2	0,9699	1,4980	2,3/180	81,45	11,19	7,28	81,61	11,06	7,32	3310 (≡CH)	2,01 τ (1H, C≡CH); 3,13 л (2H, CH <sub>2</sub> C≡)	196—197
VII	-CH <sub>2</sub> C≡N	1	84,3	108—110/2	1,0802	1,4900	2,2/182	74,25	10,10	15,60	7,1	10,17	15,71	2250—2255 (C≡N)	3,38 с (2H, CH <sub>2</sub> CN)	150—151
VIII	-CH <sub>2</sub> C≡N	2	76,9	117—119/2	1,0041	1,4960	1,9/204	74,81	10,43	14,39	74,95	10,48	14,57	2250 (C≡N)	3,33 с (2H, CH <sub>2</sub> CN)	180—182
IX	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ≡N	1	75,5	120—122/1	0,9643	1,4880	2,7/200	75,08	10,52	14,60	74,95	10,48	14,57	2270 (C≡N)	2,2—2,9 м (4H, 8-CH <sub>2</sub> ; CH <sub>2</sub> CN)	205—207
X	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡N	2	88,9	136—138/2	0,9744	1,4930	—	75,52	10,81	13,44	7,67	10,75	13,58	2265—2270 (C≡N)	2,3—2,6 м (6H, 3, α,β-CH <sub>2</sub> )	213—215
XI	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	56,3	86—87/0,5	0,9306	1,4910	1,9/200	72,53	12,18	15,25	7,17	12,16	15,36	3270—3390 (NH <sub>2</sub> )	—	сильная гигроскоп.
XII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	54,8	108—110/2	0,9484	2,4960	—	73,51	12,25	14,32	73,41	12,32	14,27	3330—3430 (NH <sub>2</sub> )	5,1 с (2H, NH <sub>2</sub> )	сильная гигроскоп.
XIII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1	68,7	99—101/0,5	0,9303	1,4910	2,3/200	73,36	12,31	14,37	73,1	12,32	14,27	3270—3380 (NH <sub>2</sub> )	—	112—114
XIV	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	2	54,1	119—121/1,5	0,9801	1,4950	—	74,39	12,38	13,25	74,22	12,46	13,31	3300—3390 (NH <sub>2</sub> )	—	220—222
XV	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	52	102—104/1	1,0041	1,4780	—	69,30	10,15	6,19	69,29	10,28	6,21	1750—1760 (C=O)	—	50—52
XVI	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	25,9	115—117/1,5	1,0030	1,4810	3,2/200	70,09	10,48	5,81	70,25	10,52	5,85	1760—1770 (C=C)	1,23 τ [3H, CH <sub>3</sub> (этил)]; 4,01 κ [2H, CH <sub>2</sub> (этил)]	120—122
XVII	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	2	62,7	123—125/1,5	1,0090	1,4830	—	70,32	10,44	5,80	70,25	10,52	—	1760 (C=O)	2,35—2,65 м (6H, 3, α,β-CH <sub>2</sub> ); 3,58 с (3H, OCH <sub>3</sub> )	208—210
XVIII	-CH(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2	51,4	158—160/1,5	1,0521	1,4810	—	65,42	9,19	4,48	65,56	9,38	4,49	1735 (C=O)	—	сильная гигроскоп.
XIX	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	49,4	146—147/2	1,0035	1,5310	—	83,70	1,25	5,66	83,89	10,35	5,76	1500, 1605 (C=C ар)	3,33 с (2H, CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7,16 с (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	209—211
XX	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	49,3	136—183/1	0,9763	1,5280	—	84,77	10,50	4,30	84,82	10,68	4,49	1505 1615 (C=C ар) 1680 (C=C)	—	192—194
XXI	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	1	81,6	68—70 (вода)	—	—	—	67,20	10,13	14,23	67,30	10,27	14,27	1690—1700 (C=O) 3340—3350, 3450 (NH <sub>2</sub> )	—	—
XXII	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2	58,3	73—74 (этанол)	—	—	—	68,40	10,49	13,35	68,53	10,54	13,32	1,95 (C=O) 3435 (NH <sub>2</sub> )	2,77 с (2H, NCH <sub>2</sub> C=O) 7,0 с (2H, NH <sub>2</sub> )	—
XXIII	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2	68,5	183—185/1	1,0380	1,5150	—	69,45	10,79	12,35	69,59	10,78	12,48	1670—1700 (C=O) 3300—3370 (NH <sub>2</sub> )	—	225—227
XXIV	S=C-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	74,4	146—148 (гексан)	—	—	—	70,81	8,22	9,63 (11,0,)	70,78	8,39	9,71 (11,12)	1520, 1590 (C=C ар) 3190—3320 (NH)	—	—

1,2-Ди-(2-азаспиро[5,5]ундекан-2-ил)этан (XXV). Смесь 4,1 г (0,027 моля) спироамина IV, 2,5 г (0,0135 моля) 1,2-дибромэтана, 5,4 г углекислого калия, 2,7 мл воды и 10 мл ацетонитрила нагревают при 75—80° в течение 7 ч. Подкисляют 18% соляной кислотой, экстрагируют эфиром, водный раствор подщелачивают конц. раствором углекислого калия и экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым магнием. Отогнав эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (66,8%) спироамина XXV, т. кип. 190—191°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5130,  $d_4^{20}$  0,9805. ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,31 ш. с. (28H, 4',5',7',8',9',10',11', 4'',5'',7'',8'',9'',10'',11''—CH<sub>2</sub>), 2,0—2,5 м (12H, 1,2,1',3',1'',3''—CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 79,30; Н 12,0; N 8,51. C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 79,45; Н 12,12; N 8,42. Гидрохлорид, т. пл. 278—280°.

1,3-Ди-(2-азаспиро[5,5]ундекан-2-ил)пропан (XXVI). Аналогично XXIV из 3 г (0,02 моля) спироамина IV и 2 г (0,01 моля) 1,3-дибромпропана в присутствии 4 г углекислого калия получают 2,2 г (63,4%) XXVI; т. кип. 191—193°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5090;  $d_4^{20}$  0,9708. ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 1,33 ш. с. (30H, 2,4',5',7',8',9',10',11',4'',5'',7'',8'',9'',10'',11''—CH<sub>2</sub>) 2,23—2,5 м (12H, 1,3,1',3',1'',3''—CH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 79,58; Н 12,15; N 8,11. C<sub>23</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 79,70; Н 12,71; N 8,08. Гидрохлорид, т. пл. 248—250°.

## ՅԻԿՈՍԱԿԱՆՍՊԻՐՈՊԻՊԵՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Հ. ԿՈՒՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՍՆԽԻԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ ԵՆ Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Յիկոսպանի և ցիկլոհեքսանի շարքի ալդեհիդոնիտրիլների հիդրման և ցիկլացման հետևանքով մշակված է ցիկլոալկանսպիրոպիպերիդինների սինթեզի ընդհանուր մեթոդը: Ստացվել են նշված սպիրոպիպերիդինների մի շարք ածանցյալներ նրանց կենսաբանական վարքը պարզաբանելու համար:

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CYCLOALKANESPIROPIPERIDINES

R. H. KUROYAN, G. M. SENEKHCHIAN, S. H. VARTANIAN  
and N. L. GRIGORIAN

A general method for synthesis of cycloalkanespiropiperidines has been elaborated based on hydrogenation and cyclization reactions of aldehydonitriles of cyclopentane and cyclohexane series. A number of derivatives of the above-mentioned spiroamines have been obtained with the object of elucidating their biological activity.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Снхчян Г. М., Вартанян С. А., Пароникян Р. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 651.
2. Куроян Р. А., Снхчян Г. М., Вартанян С. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 360—367.
3. Пат. М 2255 (1964). Франция/Hollingworth H. D., Oldfield W., Birchall G. A. Hill P. — С. А., 1964, v. 61, 579g.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

## XXXIV. СИНТЕЗ 3-МЕТОКСИ-4-[(2,3-ДИПАЛЬМИТОИЛОКСИ)ПРОПОКСИ]-БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. АВЕТИСЯН, С. А. МИНАСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

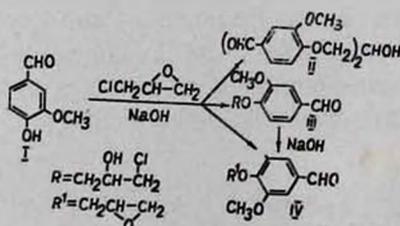
Поступило 4 IV 1988

Взаимодействием ванилина с эпихлоргидрином синтезирован 3-метокси-4-(2,3-эпоксипропокси)бензальдегид. Последний серией химических превращений трансформирован в 3-метокси-4-[(2,3-дипальмитонилокси)пропокси]бензойную кислоту.

Библ. ссылок 9.

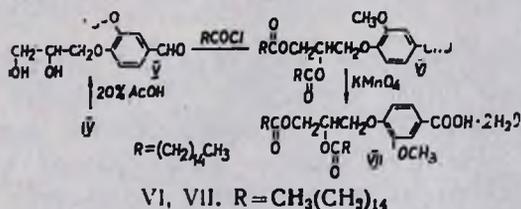
В последние годы значительно возрос интерес к биологически активным соединениям с повышенной липофильностью, обусловленной, в первую очередь, присутствием ацильных составляющих высших насыщенных и ненасыщенных жирных кислот [1—4]. Учитывая отсутствие приемлемых методов получения диглицеридов с кислотной функцией, нами осуществлен синтез 3-метокси-4-[(2,3-дипальмитонилокси)пропокси]бензойной кислоты (VII).

Одним из ключевых веществ для синтеза кислоты VII являлся 3-метокси-4-(2,3-эпоксипропокси)бензальдегид (IV), который упоминается в патентной литературе, однако авторы не приводят способ его получения и физико-химические константы [5]. Учитывая результаты работ [6, 7], нами изучена реакция эпихлоргидрина (ЭХГ) с ванилином (I). Проведенные исследования показали, что при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ (реакция проводилась в присутствии гидроксида натрия или гидроксида калия в воде или в смеси диметилформамид-вода, температура варьировалась от комнатной до 100°) неизменно образовывался один и тот же продукт II. Максимальный выход II получен при проведении реакций в воде при 65—70°, минимальный выход порядка 15% получен в смеси диметилформамид-вода, 3:1.



Наиболее удачным оказалось взаимодействие трехкратного избытка ЭХГ с ванилином (I) в водном растворе в присутствии гидроксида натрия. В результате с удовлетворительным выходом (54,8%) получена окись IV. Однако и в этом случае также образовывалось

соединение II, кроме того, удалось выделить и идентифицировать хлоргидрин III. Последний обычным путем в присутствии гидроксида натрия переведен в окись IV с выходом порядка 40%. Раскрытие окисного кольца IV в присутствии 20% уксусной кислоты (можно использовать водные растворы гидроксида, карбоната и бикарбоната натрия, а также каталитические количества серной кислоты) приводит к диолу V [8]. Последний ацилируют хлорангидридом пальмитиновой кислоты с получением диацильного производного VI. Окисление альдегидной группы VI перманганатом калия в водном растворе приводит к соответствующей кислоте VII, выделенной в виде дигидрата. В ИК спектре VII присутствует полоса поглощения при 1680 ( $\text{COOH}$ ) и широкая полоса при 2400—2800  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{COOH}$ ), в то время как в натриевой соли VII эти полосы не обнаруживаются, а появляется новое поглощение при 1570  $\text{см}^{-1}$ , характерное для  $\text{COO}^-$  группы [9].



### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» (внутренний стандарт ТМС), масс-спектры—на приборе МХ-1320 при 70 эВ с прямым вводом образца в область ионизации. ТСХ соединений II—VII проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода (II—V); УФ—VI, VII.

**1,3-бис[(2-Метокси-4-формил)фенокси]пропанол-2 (II).** К суспензии 7,6 г (0,05 моля) ванилина I и 4,6 г (0,05 моля) ЭХГ в 150 мл воды добавляют по каплям при перемешивании и комнатной температуре раствор 4,2 г (0,075 моля) гидроксида калия в 50 мл воды. Доводят температуру реакционной смеси до 65—70° и перемешивают 7 ч. Охлаждают, кристаллы фильтруют, промывают водой, этиловым спиртом и перекристаллизовывают из абс. этилового спирта. Получают 4,9 г (27,2%), т. пл. 146—147°,  $R_f$  0,36 (бензол-ацетон, 4:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1510, 1580, 1590 ( $\text{C}=\text{C}$  аром); 1650, 1675 ( $\text{CHO}$ ); 3300—3420 ( $\text{OH}$ ). Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9,83 с (2H, 2CHO); 7,60—6,97 м (6H, аром. протоны); 4,57—4,07 м (6H, 2 $\text{CH}_2\text{O}$ , OH, CH); 3,83 с (6H, 2 $\text{CH}_3\text{O}$ ). Масс-спектр:  $M^+$  360. Найдено, %: C 63,78; H 5,82,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 63,33; H 5,59.

**3-Метокси-4-(2,3-эпоксипропокси)бензальдегид (IV).** К раствору 12 г (0,3 моля) гидроксида натрия в 240 мл воды добавляют 30,4 г (0,2 моля) ванилина I, перемешивают 5—6 мин и приливают 55,5 г (0,6 моля) ЭХГ. Доводят температуру реакционной смеси до 54—55° и перемешивают в этом режиме 3 ч. Охлаждают, органический слой отделяют, водный экстрагируют этилацетатом (50 мл). Объединен-

ный органический раствор промывают 10% водным раствором гидроксида натрия, водой и растворитель вместе с избытком ЭХГ отгоняют в вакууме водоструйного насоса. К маслообразному остатку добавляют 100 мл абс. этилового спирта, слегка нагревают до растворения и оставляют на холоду. Выпавшие кристаллы фильтруют\*, промывают абс. этиловым спиртом. Получают 31 г кристаллического продукта (смесь II и IV), который кипятят в гексане (500 мл) в аппарате Сокслета\*\* до полной экстракции окиси IV, которая выпадает из гексана при охлаждении. После перекристаллизации из абс. этилового спирта получают 21,4 г (51,4%), т. пл. 97—97,5°,  $R_f$  0,76 (бензол-ацетон, 4:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1520, 1580 ( $C=C$  аром.); 1690 ( $C=O$ ). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9,83 с (1H,  $CHO$ ); 7,67—6,93 м (3H, аром. протоны); 4,60—4,00 м (2H,  $O-CH_2$ ); 3,93 с (3H,  $CH_3O$ ); 3,57—3,20 м (1H,  $-CH-$ ); 3,07—2,63 м (2H,  $CH_2-O$ , окисан). масс-спектр:  $M^+$  208. Найдено, %: C 63,85; H 6,02.  $C_{11}H_{12}O_4$ . Вычислено, %: C 63,45; H 5,79.

\* Растворитель отгоняют, маслообразный остаток 7,5 г (15,3%) представляет собой сырой хлоргидрин III (содержит следы соединений II и IV, согласно ТСХ), при необходимости можно выделить в индивидуальном виде (светло-серое маслообразное вещество) после многократной очистки из минимального количества абс. этилового спирта,  $R_f$  0,47 (бензол-ацетон, 4:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1510, 1580 ( $C=C$  аром.); 1670, 1690 ( $C=O$ ); 3100—3600 (OH, широкая полоса). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 9,80 с (1H,  $CHO$ ); 7,60—6,90 м (3H, аром. протоны); 4,57—4,03 м (4H,  $O-CH_2-CH-OH$ ); 3,83 с (3H,  $CH_3O$ ); 3,70 д (2H,  $CH_2-Cl$ ). Масс-спектр:  $M^+$  244.

\*\* Не растворившиеся в кипящем гексане кристаллы дважды перекристаллизовывают из абс. этилового спирта. Получают 4,4 г (6,1%) соединения II, т. пл. 146—147°.  $R_f$  0,36 (бензол-ацетон, 4:1), идентичного вышеописанному.

*3-Метокси-4-[(2,3-дипальмитилокси)пропокси]бензальдегид (VI).* К 2,1 г (0,01 моля) соединения IV добавляют раствор 4 г уксусной кислоты в 16 мл воды и перемешивают на кипящей водяной бане 3 ч. Уксусную кислоту и воду отгоняют, добавляют смесь 50 мл сухого бензола и 30 мл сухого хлороформа, повторно отгоняют (присутствие следов влаги резко снижает выход целевого продукта VI). Получают 2,3 г (100%) технического диола\* V, который без дальнейшей очистки растворяют в 15 мл сухого хлороформа, добавляют 3,2 г (0,04 моля) сухого пиридина и при 0—3° в течение 1 ч добавляют по каплям при перемешивании 6,2 г (0,022 моля) хлорангирида пальмитиновой кислоты в 10 мл сухого хлороформа. Снимают охлаждение, доводят температуру реакционной смеси до комнатной и нагревают при 48—50° 4 ч. Растворитель и пиридин отгоняют, добавляют 100 мл изопропилового спирта, слегка нагревают до растворения и оставляют на холоду. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают ацетоном. После перекристаллизации из ацетона получают 4,3 г (61,4%) альдегида VI, т. пл. 59—59,5°,  $R_f$  0,76 (гексан-этилацетат, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1520, 1595 ( $C=C$  аром.); 1700 ( $CHO$ ); 1735 ( $C=OOR$ ); 2740

(СНО). Найдено, %: С 73,11; Н 10,84.  $C_{43}H_{47}O_7$ . Вычислено, %: С 73,46; Н 10,61.

\* При длительном стоянии в холодильнике кристаллизуется из абс. эфира, т. пл. 78—80°,  $R_f$  0,38 (бутиловый спирт-этилацетат-25% водный аммиак, 9:7:2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1510, 1580, 1590 (С = С аром); 1660, 1670 (СНО); 3100—3600 (ОН, широкая полоса). Найдено, %: С 58,54; Н 6,59.  $C_{11}H_{14}O_5$ . Вычислено, %: С 58,40; Н 6,24.

*Дигидрат 3-метокси-4-[(2,3-дипальмитилокси)пропокси]бензойной кислоты (VII)*. Суспензию 2,1 г (3 ммоль) альдегида VI в 12 мл воды нагревают (70—75°) до образования эмульсии и при 75—80° и эффективном перемешивании добавляют по каплям в течение 45 мин раствор 0,64 г (4 ммоль) перманганата калия в 20 мл воды. Перемешивают на кипящей водяной бане 2 ч. Охлаждают, разбавляют равным объемом воды и пропускают 5—6 мин сернистый ангидрид до обесцвечивания реакционной смеси. Оставляют на 30 мин, затем кристаллы фильтруют, промывают водой, абс. этиловым спиртом и ацетоном. Выделенные кристаллы растворяют в 50 мл этилацетата и добавляют насыщенный водный раствор бикарбоната натрия (30 мл). Оставляют на 2—3 ч, периодически перемешивая. Выпавшую натриевую соль фильтруют, промывают водой, этилацетатом и смешивают с 30 мл 50% серной кислоты. Оставляют на 1 ч, периодически перемешивая, затем экстрагируют этилацетатом, промывают водой и растворитель отгоняют. Кристаллический остаток последовательно перекристаллизовывают из абс. этилового спирта и ацетона. Получают 1,2 г (54,5%) кислоты VII, т. пл. 88—88,5°,  $R_f$  0,52 (гексан-этилацетат, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1520, 1595 (С = С аром); 1680 (С = О, кислоты); 1730 (COOR); 2400—2800 (ОН, широкая полоса); 3440 (ОН, вода). Найдено, %: С 67,94; Н 10,49.  $C_{43}H_{74}O_8 \cdot 2H_2O$ . Вычислено, %: С 68,40; Н 10,40.

### ՅԵՆՈՒԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXXIV. 3-ՄԵԹՕՔՍԻ-4-[(2,3-ԴԻՊԱԼՄԻՏԻՆՈՔՍԻ)ՊՐՈՊՕՔՍԻ]ԲԵՆԶՈՅԱԿՑԱՆ ԹՔՎԻ ՍԻՆԵՏԶ

Ա. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Վանիլինի և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությունից ստացվել է 3-մեթօքսի-4-(2,3-էպօքսիպրոպօքսի) բենզալդեհիդ, որը մի շարք քիմիական փոխարկումներից հետո վեր է ածվել 3-մեթօքսի-4-[(2,3-դիպալմիտոլօքսի)պրոպօքսի] բենզոյական թթվի:

### PHENOLOACIDS DERIVATIVES

XXXIV. SYNTHESIS OF 3-METHOXY-4-[(2,3-DIPALMITOYLOXY)PROPOXY]-  
BENZOIC ACID

A. S. AVETISSIAN, S. A. MINASSIAN and E. A. MARKARIAN

By interaction of vanillin and epichlorohydrin, 3-methoxy-4-(2,3-epoxypropoxy)benzaldehyde has been synthesized, which by a series of chemical transformations has been converted into 3-methoxy-4-(2,3-dipalmitoyloxy)propoxy/benzoic acid.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Швец В. И., Краснопольский Ю. М. — Хим.-фарм. ж., 1987, т. 31, № 1, с. 17.
2. Jacob J. N., Baldessarini R. J., Shashoua V. E., Campbell A. — J. Med. Chem., 1985, v. 28, № 1, p. 106.
3. Negwer M. — Organic chemical drugs and their synonyms. Academic-Verlag Berlin, 1987, Bd. II, 1<sup>654</sup>p.
4. Авруцкий Г. Я., Недуева А. А. — Лечение психических больных. М., Медицина, 1981, с. 102.
5. Пат. 6.608.830 (1967), Голландия/Farbwerke/loechst A. G. — С. А., 1967, v. 66, p. 116143r.  
Stephenson O. — J. Chem. Soc., 1954, p. 1571.
7. Baldwin J. J., Hirschmann E. L., Lundell G. F., Pontcell G. S. — J. Med. Chem., 1979, v. 22, № 6, p. 687.
8. Masaru M., Shinichi K., Yasuhiro Y., Hirotsuke O. — Nakko Kogaku Zasshi, 1976, v. 34, № 9, p. 635/С. А., 1977, v. 86, p. 13626].
9. Казичина Л. А., Куллетская Н. Б. — Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., Высшая школа, 1971, с. 263.

Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 518—521 (1989 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

### ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИДИНИЛ-СИММ-ТРИАЗИНОВ

Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и В. В. ДОВЛЯТЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

Показано, что соли цианамино-симм-триазинов с анилидами  $\alpha$ -хлор (йод) карбоновых кислот образуют 2-(2-имино-3-арил-4-оксоимидазолидинил-1,3)-симм-триазины. Табл. 2, библиографические ссылки 4.

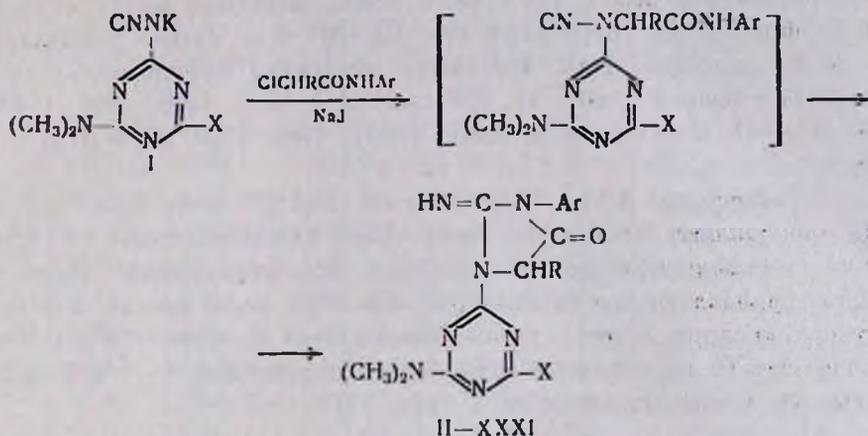
Калиевые соли цианамино-симм-триазинов с эфирами  $\alpha$ -хлоркарбоновых кислот образуют N-карбалкоксоалкил-N-цианамино-симм-триазины, спиртово-щелочной гидролиз которых приводит к производным гидантоинов [1].

В данной работе изучено взаимодействие цианамино-симм-триазинов с анилидами  $\alpha$ -хлоркарбоновых кислот. Было найдено, что с солями цианамино-симм-триазинов гладко реагируют анилиды йодуксусной и  $\alpha$ -йодпропионовой кислот [1].

Оказалось, что реакция солей цианамино-симм-триазинов с анилидами хлоркарбоновых кислот протекает только в присутствии йодистого натрия, роль которого, по-видимому, заключается в замещении хлора на йод [2].

Отсутствие в ИК спектрах полученных соединений полос поглощения, характерных для цианогруппы, говорит в пользу внутримолекулярной циклизации с образованием циклических продуктов типа имидазолидинил-симм-триазинов, что не противоречит данным, полу-

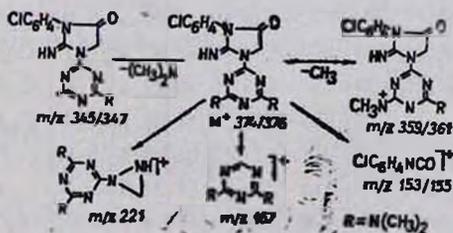
ченным ранее при изучении поведения функционально замещенных производных интрилов, содержащих окси-, amino- и амидогруппы [3, 4].



II--XVII. R=H, X=OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, Cl;  
 Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  
 XVIII-XXXI. R=CH<sub>3</sub>, X=OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, Cl;  
 Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3,5-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

Строение полученных веществ подтверждено данными масс- и ИК спектров.

В масс-спектре этих соединений наряду с максимальными пиками M<sup>+</sup> иона с массовым числом, соответствующим молекулярному весу, присутствуют характерные пики, однозначно доказывающие строение полученных веществ на примере соединения XV по схеме:



Пик иона с m/z 167, образование которого связано с разрывом C—N связи и миграцией атома водорода по заряженному осколку, является перегруппировочным.

### Экспериментальная часть

Строение полученных соединений установлено методами масс-спектрометрии и ИК спектроскопии. Масс-спектры сняты на спектрометре MX 1303 с прямым вводом образца в область ионизации. ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системе ацетон—гексан (10 : 15). Проявитель 2% AgNO<sub>3</sub> + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-(2-Имино-3-арил-4-оксоимдазолидинил-1,3)-4,6-замещенные-симм-триазины (II—XVII). а) Смесь 0,01 моля калиевой соли 2-цианаминно-4,6-замещенных-симм-триазинов, 0,01 моля ариламидов монохлоруксусной кислоты и 1,9 г (0,01 моля) йодистого натрия в 15 мл диметилформамида нагревают при 60—70° 8 ч. Затем прибавляют 15—20 мл холодной воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром (табл. 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660—1690, 1740—1760 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ), 3270, 3300 ( $\text{NH}$ ), 1580, 1600 ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  сопр.).

б) Растворяют 0,35 г (0,0055 моля) 84,5% едкого кали с 3 мл воды, прибавляют 0,005 моля 2-цианаминно-4,6-замещенных-симм-триазинов, перемешивают до растворения и при охлаждении льдом по каплям прибавляют ацетоновый раствор 0,005 моля ариламидов йодуксусной кислоты. Смесь перемешивают 3—4 ч, оставляют на ночь, прибавляют 10 мл холодной воды, перемешивают еще 1—2 ч, отфильтровывают и промывают эфиром (табл. 1).

Таблица 1

Имидазолидинил-симм-триазины (II—XVII)

Соединение	X	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найденно, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	Cl		N	Cl
II	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	174—176	0,35	29,6	—	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	29,8	—
III	OCH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	206—208	0,40	27,4	9,3	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl	27,0	9,8
IV	OCH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	76	256—258	0,45	25,1	17,5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24,7	17,9
V	OCH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	88	220—222	0,38	24,3	17,4	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24,7	17,9
VI	SCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	212—214	0,55	28,8	—	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> OS	28,6	—
VII	SCH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	223—224	0,50	26,1	9,03	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> OCIS	25,9	9,4
VIII	SCH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	63	252—254	0,57	23,4	16,7	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> OCIS	23,8	17,2
IX	SCH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	90	253—255	0,36	23,4	17,5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> OCIS	23,8	17,2
X	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	205—206	0,44	30,1	10,3	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>7</sub> OCl	29,8	10,7
XI	Cl	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	217—218	0,55	26,3	18,9	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> OCl <sub>2</sub>	26,7	19,4
XII	Cl	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	77	215—216	0,51	24,9	26,1	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> OCl <sub>3</sub>	24,5	26,6
XIII	Cl	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	90	220—222	0,37	24,1	26,1	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> OCl <sub>3</sub>	24,4	26,5
XVI	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	180—182	0,35	32,6	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O	32,9	—
XV	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	248—250	0,38	29,6	10,1	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> ClO	29,9	9,7
XVI	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	71	250—252	0,49	27,8	16,9	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O	27,4	17,3
XVII	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	87	282—284	0,40	26,9	16,8	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O	27,4	17,3

2-(2-Имино-3-арил-4-оксо-5-метилимдазолидинил-1,3)-4,6-замещенные-симм-триазины (XVII—XXXI). Смесь 0,01 моля калиевых солей цианаминно-симм-триазинов, 0,01 моля ариламидов  $\alpha$ -хлорпропионовой кислоты и 1,9 г (0,01 моля) йодистого натрия в 15 мл диметилформамида нагревают при 60—70° 8—10 ч, охлаждают, прибавляют 15—20 мл холодной воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром (табл. 2).

## Имидазолидинил-сим-триазины (XVIII—XXXI)

Соединение	X	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	R <sub>f</sub>	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	Cl		N	Cl
XVIII	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	198—200	0,45	31,3	—	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O	31,7	—
XIX	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	231—236	0,50	29,1	8,9	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>8</sub> O	28,8	9,1
XX	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	70	228—229	0,50	26,1	17,2	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O	26,5	16,8
XXI	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	86	230—232	0,41	26,8	16,1	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O	26,5	16,8
XXII	SCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84	153—154	0,55	27,8	—	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> OS	27,4	—
XXIII	SCH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	217—218	0,35	25,6	9,5	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>7</sub> OCl	25,0	9,0
XXIV	SCH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	74	218—220	0,50	22,7	16,2	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> OS	23,0	16,7
XXV	SCl <sub>2</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	90	237—239	0,35	22,8	17,1	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> OS	23,0	16,7
XXVI	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	143—144	0,45	29,1	—	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	28,7	—
XXVII	OCH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	199—200	0,53	26,3	9,1	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	26,1	9,5
XXVIII	OCH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	69	207—208	0,46	23,6	17,8	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	23,9	17,3
XXIX	OCH <sub>3</sub>	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	85	206—208	0,31	24,2	16,9	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	23,9	17,3
XXX	Cl	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	53	225—226	0,55	23,8	21,7	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O	23,6	25,2
XXXI	Cl	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	85	198—200	0,48	23,3	24,8	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O	23,6	25,2

ԻՄԻԴԱԶՈԼԻՆԻԼ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԵՌ ԱՄԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Լ. Լ. ԿՅՈՒԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄԿԱՆ Ե Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ցիանամինա-սիմ-տրիազինների աղերը α-բլոր (յոդ) կարրոնաթթուների արիլամիդների հետ առաջացնում են 2-(2-իմինա-3-արիլ-4-օքսոիմիդազոլինիլ-1,3)-սիմ-տրիազիններ:

## PREPARATION OF THE NEW DERIVATIVES OF IMIDAZOLIDINYL-s-TRIAZINES

L. L. GYULBOUDAGHIAN E. N. HAMBARTSOUMIAN and V. V. DOVLATIAN

It has been shown that the reaction of cyanamino-s-triazines' salts with arylamides of 2-chloro (iodo) carboxylic acids results in the formation of 2-(2-imino-3-aryl-4-oxoimidazolidinyl-1,3)-s-triazines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 743996 (1980), СССР/Довлатян В. В., Авакян А. Г., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Бюлл. изобр., 1980, № 24.
2. Finkelstein H. — Ber., 1910, Bd. 43, s. 1531.
3. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 49.
4. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 295.

## БРОМИРОВАНИЕ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

В. А. ПЕТРОСЯН и С. Г. МИРЗАХАНЫАН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 29 XII 1987

Установлено, что бромированием бутадиенстирольных каучуков в среде хлороформа в присутствии диметилформамида можно вводить в их состав дибромидные, бромиммониевые, формокси- и гидроксильные группы.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

В литературе описано галондирование бутадиенстирольных каучуков в среде хлорзамещенных и ароматических углеводородов [1]. Полученные продукты имеют невысокие адгезионные свойства. Поэтому изыскание возможностей введения различных адгезионно-активных функциональных групп в состав галондированных бутадиенстирольных каучуков является актуальной задачей. Ранее было показано, что галондирование ненасыщенных полимеров в среде диметилформамида (ДМФА) протекает с участием образовавшихся *in situ* комплексов ДМФА-галоген [2, 3] и приводит к образованию продуктов, содержащих реакционноспособные галондиммониевые группировки [4, 5], способные при нагревании выделять ДМФА [2], взаимодействовать с водой [6] или метиловым спиртом [7], превращаясь в формокси- или гидроксильные группы.

Настоящее исследование посвящено модификации бутадиенстирольного каучука марки СКС-30 путем его бромирования в среде хлороформа в присутствии ДМФА, с последующим выделением продуктов диэтиловым эфиром, метиловым спиртом или его водным раствором.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил пластифицированный на механических вальцах бутадиенстирольный каучук, содержащий 13,33 мол. % (марки СКС-30) стирола. Очистка и абсолютирование используемых реактивов осуществлялись согласно [8].

Бромирование проводилось добавлением 25% раствора  $\text{Br}_2$  в ДМФА к 3% раствору каучука в хлороформе (способ А) или 25% раствора  $\text{Br}_2$  в хлороформе к раствору каучука той же концентрации, содержащему ДМФА в количестве, соответствующем первому способу (способ Б). Для сравнения бромирование в хлороформе проводилось также в отсутствие ДМФА (способ В). Продолжительность процесса 3,5 ч. Бромированные полимеры осаждались из 2-кратно разбавленной хлороформом реакционной смеси охлажденными до  $10^\circ$  диэтиловым эфиром, метиловым спиртом и 60% водным раствором метилового спирта, содержащими 1% ДМФА, при интенсивном перемешивании.

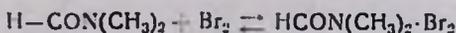
вания и подаче реакционной смеси со скоростью 10 мл/мин. Общее соотношение растворитель + осадитель составило 1:5. Продукты промывались осадителем до полного удаления брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Термообработку, экстрагирование термообработанных продуктов и их сушку проводили согласно работе [4]. Определение гидроксильных групп в продуктах проводили согласно работе [7].

ИК спектры полимеров сняты на приборе UR-20 в виде пленки.

### Результаты и их обсуждение

Влияние способа бромирования на качественный состав продуктов изучалось методом ИК спектроскопии. Изучение показало, что в ИК спектрах продуктов, полученных при  $-10$  и  $+20^\circ$  с бромированием как в присутствии, так и без участия ДМФА и выделенных в инертном растворителе (диэтиловый эфир), в отличие от спектра исходного каучука имеются поглощения в областях  $550$  и  $670 \text{ см}^{-1}$  и отсутствуют поглощения в области  $1640 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{C}-\text{Br}$  и  $\nu (\text{C}=\text{C})$  в  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . Наблюдается также резкое снижение относительной интенсивности поглощений в областях  $910$  и  $975 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к  $\nu_{\text{w}} (= \text{CH})$  в бутадиеновых звеньях 1,2- и транс-1,4-присоединения, соответственно. Несколько усиливается относительная интенсивность поглощений при  $760 \text{ см}^{-1}$  (цис-1,4  $\nu_{\text{w}} (= \text{CH})$ ), что объясняется невысокой скоростью бромирования бутадиеновых звеньев цис-1,4-присоединения [9, 10]. Отметим, что литературные данные относительно описанного интервала температур почти исключают возможность протекания нежелательных реакций аллильного замещения или дегидробромирования бромированных звеньев бутадиена [11], в результате которых также могли бы образоваться цис-конфигурации двойных связей.

В ИК спектрах продуктов, бромированных в присутствии ДМФА, в отличие от спектров продуктов, полученных без участия ДМФА, имеются интенсивные полосы поглощения в областях  $1170$ ,  $2445$  и  $2785 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$  и  $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ , соответственно [4], что свидетельствует об образовании бромиммонис-ных группировок. Относительная интенсивность поглощений в указанных областях в спектрах продуктов, полученных бромированием СКС-30 25% раствором брома в ДМФА (способ А), выше, чем в спектрах продуктов, полученных бромированием в присутствии того же количества ДМФА в реакционной смеси (способ Б). Это обусловлено тем, что в растворе брома в ДМФА (молярное соотношение ДМФА.  $\text{Br}_2 = 6,6 : 1,0$ ) равновесие

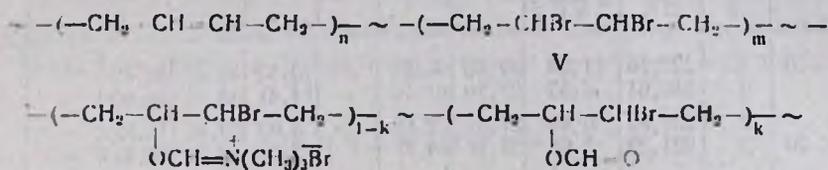


сильно смещено в сторону образования комплекса [4].

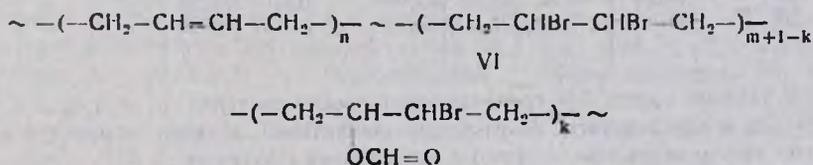
В спектрах продуктов, полученных при более низких температурах ( $-10^\circ$ ), интенсивность указанных поглощений усиливается.



В ИК спектрах модифицированных СКС-30, полученных осаждением продуктов бромирования 60% водным раствором метилового спирта, по сравнению со спектрами продуктов, осажденных нейтральным осадителем, наблюдается резкое снижение относительной интенсивности поглощений в областях 2445 и 2785  $\text{см}^{-1}$  и увеличение при 1720  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на интенсивное протекание гидролиза в модифицированных звеньях сопряженного бромирования бутадиена с превращением бромимониевых группировок в формокси.



В ИК спектрах У не наблюдается поглощения в областях 3200–3600  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о высокой скорости реакции гидролиза по сравнению с алкоголизом иммониевых групп в условиях высаживания продуктов бромирования 60% водным раствором метанола. В спектрах термообработанных продуктов гидролиза, как и следовало ожидать, отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785  $\text{см}^{-1}$ . И в этом случае термообработка приводит к превращению бромимониевых групп в дибромпроизводные.



Расчет количественных составов продуктов, выделенных в нейтральном осадителе, описан в [4], а содержания формокси- и гидроксильных групп в продуктах алкоголиза и гидролиза—в [6, 7]. Результаты представлены в таблице, из которой видно, что повышение температуры углубляет превращение бутадиеновых звеньев независимо от способа бромирования. Присутствие ДМФА снижает степень превращения бутадиеновых звеньев. Содержание же иммониевых групп больше при бромировании способом А, где больше концентрация готового комплекса ДМФА·Br<sub>2</sub> [5]. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к уменьшению количества звеньев, содержащих иммониевые группы. Из таблицы видно также, что превращение иммониевых групп в гидроксильные протекает тем глубже, чем меньше их содержание. Результаты количественных анализов подтверждают, что гидролиз водно-метанольным раствором до 95% содержания метанола не сопровождается алкоголизом.

Таким образом, бромирование в присутствии ДМФА позволяет вводить в состав бутадиенстирольных каучуков дигалоидные, иммониевые, формокси- и гидроксильные группы, а варьированием способом бромирования и методом осаждения регулировать их количественный состав.

Некоторые характеристики бромированного бутадиенстирольного каучука марки СКС-30 и его продуктов алкогoлиза и гидролиза

Продукт бромирования	Условия бромирования		Привес продуктов, %	Потеря массы продуктов после термобработки, %	Содержание в продуктах, %			Содержание в продуктах модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %				
	t, °C	способ			C	Br	OH	n	m	l	g	k
I	-10	A	223,76	11,33	27,66	57,54	—	15,83	40,36	30,48	—	—
		Б	210,61	6,55	28,70	61,10	—	14,41	55,36	16,90	—	—
	20	A	229,82	6,87	27,07	62,66	—	8,05	59,80	18,82	—	—
		Б	221,26	3,95	27,77	64,75	—	7,55	68,57	10,55	—	—
III	-10	A	198,94	7,86	33,81	57,66	0,97	15,83	40,36	19,82	10,66	—
		Б	192,62	3,60	32,37	61,67	0,73	14,41	55,36	9,01	7,98	—
	20	A	209,80	3,49	30,84	63,07	0,77	8,05	59,80	10,01	8,81	—
		Б	207,76	1,75	29,98	65,22	0,52	7,55	68,57	4,67	5,88	—
V	-10	A	178,08	2,15	35,16	55,18	—	15,83	40,36	5,06	—	25,42
		Б	184,14	0,80	33,02	60,13	—	14,41	55,36	1,88	—	16,02
	20	A	200,14	0,83	31,40	61,77	—	8,05	59,80	2,21	—	16,61
		Б	204,45	0,42	30,26	64,40	—	7,55	68,57	1,01	—	9,54
**	-10	B	192,61	—	30,53	65,66	—	13,67	73,00	—	—	—
	20	B	210,68	—	28,72	67,73	—	6,67	80,00	—	—	—

\* В таблице приведены среднearифметические значения n, m, l, g и k, полученные с использованием результатов элементного анализа, изменения массы продуктов при модификации и прямого определения OH-групп.

\*\* Структура аналогична II.

По предварительным данным, полученные продукты обладают повышенными адгезионными свойствами, зависящими от качественного и количественного составов продуктов.

ԲՈՒՏԱԿԻԵՆՍՏԻՐՈՒԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԻՐՉԱԿԱՆՅԱՆ

Հաստատված է, որ ընդհանրապես դիմեթիլֆորմամիդի ներկայությամբ բուտադիենստիրոլային կաուչուկների բրոմացմամբ և ստացված արգասիքների նստեցումով շեղոք (դիեթիլ եթեր) կամ ակտիվ (մեթիլ սպիրտ կամ նրա ջրային լուծույթ) միջավայրում կարելի է նպատակաուղղված մոդիֆիկացնել նշված կաուչուկները, նրանց կազմի մեջ մտցնելով դիբրոմիդային, բրոմիմոնիումային, ֆորմոքսի և հիդրօքսիլ խմբեր:

Հաշվված են մոդիֆիկացված արգասիքների մոլայր կազմերը:

# BROMINATION OF STYRENE-BUTADIENE RUBBERS IN THE PRESENCE OF DIMETHYLFORMAMIDE

V. A. PETROSSIAN and S. G. MIRZAKHANIAN

It has been established that by styrene-butadiene rubber bromination in chloroprene medium in the presence of dimethylformamide and by isolation of products in neutral (diethyl ether) or active (methyl alcohol or its water solution) precipitators the rubber can be modified by introduction of dibromide, bromonium, formoxy and hydroxyl groups.

Molar compositions of modified products have been calculated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические реакции полимеров/под ред. Роговонна З. А.—М., Мир, 1967, т. 1, с. 138.
2. Петросян В. А., Саркисян Э. С., Горбулева Е. А., Абрамян Л. А., Акопян Г. В.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 527.
3. Петросян В. А., Мирзаханян С. Г., Мкрян Г. Г., Арустамян С. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1988, т. 42, № 2, с. 120.
4. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
5. Петросян В. А., Арустамян С. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 130.
6. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
7. Петросян В. А., Григорян С. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.
8. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
9. Хаслаш Дж., Вилхис Г. А.—Идентификация и анализ полимеров. М., Химия, 1971, с. 174.
10. Донцов А. А., Лозовик Р. Я., Новицкая С. П.—Хлорированные полимеры. М., Химия, 1979, с. 18.
11. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А.—Химия эластомеров. М., Химия, 1981, с. 167.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 8, стр. 527—529 (1989 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.659.642

### СИНТЕЗ 3-ЭТОКСИКАРБОНИЛ(ЦИАН)-4-АМИНО-1,2-ДИГИДРО-СПИРО(НАФТАЛИН-2,1'-ЦИКЛОГЕКСАНОВ)

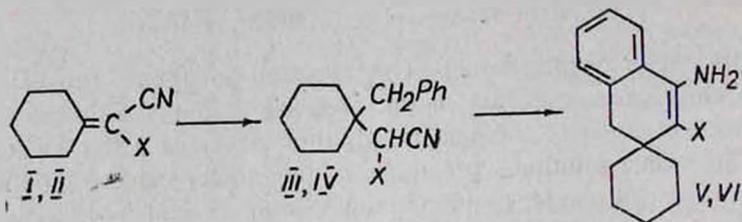
Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН, А. Ш. ОГАНИСЯН и М. Г. ОГАНИСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VII 1988

Нами установлено, что продукты, полученные взаимодействием циклогексиденцианукусного эфира (I) и циклогексиденмалондинитрила (II) с бензилмагнийхлоридом (протекающие исключительно по этиленовой непредельной связи) при обработке конц. серной

кислотой превращаются в соединения V, VI, в которых спироочленены дигидронафталиновый и циклогексановый циклы.



I, III, V. X = COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; II, IV, VI—X—CN.

Анализ ПМР и ИК спектров подтверждает строение соединений III—VI.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Vagian T-60» с внутренним стандартом ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303. ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

*1-Бензил-1-(1'-цианэтоксикарбонилметил)циклогексан (III).* К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 14,4 г (0,6 моля) магниевых стружек и 76 г (0,6 моля) бензилхлорида в 300 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют по каплям раствор 75,3 г (0,39 моля) этилового эфира циклогексалиденциануксусной кислоты в 150 мл эфира, поддерживая температуру реакционной смеси 30—35°. По окончании прибавления перемешивают при этой температуре 5 ч, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям 180 мл 20% раствора серной кислоты при 10—15°. Перемешивают при комнатной температуре до полного разложения комплекса. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 99,4 г (89%) цианоэфира III, т. кип. 183—185°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5280, вязкая масса. Найдено %: С 76,23; Н 8,65; N 4,60. C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 75,76; Н 8,12; N 4,91. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O), 2260 (C≡N). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,16 с (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,10 кв (2H, COOCH<sub>2</sub>, J=7 Гц), 3,46 с (1H, CH), 2,80 с (2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1,26—1,73 м [10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>], 1,03 т (3H, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J=7 Гц).

*1-Бензил-1-дицианометилциклогексан (IV).* Аналогично из 14,4 г (0,6 моля) магния, 76 г (0,6 моля) бензилхлорида и 58,4 г (0,4 моля) циклогексалиденмалодинитрила получают 90 г (94%) динитрила IV, т. кип. 203—205°/5 мм, после перегонки кристаллизуется, т. пл. 67° (нонан), R<sub>f</sub> 0,56 (гексан-этилацетат, 3:1). Найдено, %, С 80,66; Н 6,91; N 12,04. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 80,63; Н 7,31; N 11,73. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1580, 1600 (C=C аром), 2265 (C≡N). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,0—7,40 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,36 с (1H, CH), 2,83 с (2H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1,26—1,80 м [10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>],

3-Этоксикарбонил-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) (V). В 250 мл реакционную колбу помещают 60 г (0,21 моля) цианоэфира III. При перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавляют по каплям 120 мл конц. серной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси 0—7°. Смесь перемешивают в этих условиях 4 ч и оставляют на ночь, после чего при перемешивании выливают на лед. Водный слой декантируют, остаток промывают водой и нейтрализуют 20% раствором аммиака при охлаждении. Выделившийся аминоэфир экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси изопропиловый спирт-вода (2:1). Получают 35 г (58%) аминоэфира V, т. пл. 95—97°,  $R_f$  0,66 (этилацетат-гексан, 1:3). Найдено, %: С 76,47; Н 7,86; N 4,60.  $M^+$  285.  $C_{18}H_{23}NO_2$ . Вычислено, %: С 75,76; Н 8,12; N 4,91.  $M^+$  285. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1660 (C=O), 3340, 3460 ( $NH_2$ ). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.0—7.43 (4H,  $C_6H_4$ ), 5,95 м (2H,  $NH_2$ ), 4,23 кв (2H,  $COOCH_2$ ,  $J=7$  Гц), 2,83 с (2H, 1- $CH_2$ ), 1.06—2,40 м [ $^{13}H$ , ( $CH_2$ )<sub>5</sub>,  $COOCH_2CH_3$ ].

3-Циан-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) (VI). К 10 мл конц. серной кислоты при перемешивании прибавляют по порциям 5 г (0,021 моля) динитрила IV при 20—25°. При этой температуре перемешивают 2 ч, затем выливают на лед, осадок фильтруют и при перемешивании нейтрализуют 20% раствором аммиака. Выделившийся аминитрил экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2:1). Получают 3,7 г (74%) аминитрила VI, т. пл. 122—124°,  $R_f$  0,70 (хлороформ-гексан-этилацетат, 1:1:1). Найдено, %: С 81,03; Н 7,26; N 12,16.  $M^+$  238.  $C_{18}H_{18}N_2$ . Вычислено, %: С 80,63; Н 7,31; N 1,73.  $M^+$  238. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2180 ( $C\equiv N$ ), 3380, 3470 ( $NH_2$ ). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,13—7,53 м (4H,  $C_6H_4$ ), 4,70 м (2H,  $NH_2$ ), 2,83 с (2H, 1- $CH_2$ ), 1,20—1,83 м [ $^{10}H$ , ( $CH_2$ )<sub>5</sub>].

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА.  
РЕАКЦИЯ БРОМИРОВАНИЯ  
5-АЛЛИЛ-6-ГИДРАЗИНО-2,4-ДИМЕТИЛПИРИМИДИНА

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, А. С. ГАПОЯН,  
В. Э. ХАЧАТРЯН и В. С. МИРЗОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

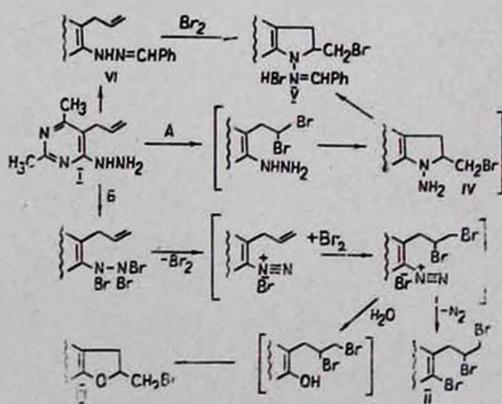
Поступило 30 III 1988

Ранее нами было показано, что при бромировании некоторых 5-аллил-6-замещенных пириимидинов образуются конденсированные пириимидины [1—4]. В связи с этим представляло интерес изучить реакцию бромирования 5-аллил-6-гидразинопириимидина [1].

Было обнаружено, что в эквимолярных соотношениях бром и гидразинопириимидин I образуют смесь, состоящую из 6-бром-5-(2',3'-дигидропропил)-2,4-диметилпириимидина (II), 6-бромметил-5,6-дигидро-2,4-диметилфууро/2,3-d/пириимидина (III), идентичного полученному ранее по [2], и 7-амино-6-бромметил-5,6-дигидро-2,4-диметилпирроло/2,3-d/пириимидина (IV), выделенного в виде бензальдимида V, идентичного полученному встречным синтезом из гидразона (VI) [1]. Трехкратный избыток брома в этой реакции приводит к образованию трибромпроизводного II в качестве основного продукта реакции.

В литературе известно образование трибромфенилгидразина [5], который при разложении выделяет молекулу брома и поэтому используется в качестве бромирующего агента.

Исходя из этих фактов мы предложили следующую схему для объяснения реакции:



Очевидно, реакция протекает по двум направлениям—А и Б. При бромировании аллильной группы образуется пирролопириимидин (IV), выделенный в виде альдимида (V). Второе направление реакции, яв-

ляющееся преобладающим,—бромирование гидразинной группы с образованием пербромидов, который далее образует диазониевую соль с отщеплением молекулы брома, вступающей во взаимодействие с аллильной группой. При обработке водой диазониевая соль разлагается, в результате чего образуются фуру- (III) и трибромпиримидины (II).

### Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в источник при температуре напуска на 25—30° ниже температуры плавления исследуемых соединений и энергии ионизации 30 эВ. Хроматография проведена на пластинках «Silufol UV-254». Проявление в УФ свете.

*Бромирование 5-аллил-6-гидразино-2,4-диметилпиримидина.* А. К раствору 1,73 г (0,01 моля) соединения I в 100 мл четыреххлористого углерода прикапывают 1,6 г (0,01 моля) брома в 50 мл того же растворителя в течение 30 мин при перемешивании и охлаждении до -2°. Затем добавляют 100 мл воды, перемешивают еще 30 мин при комнатной температуре и отделяют водный слой. Органический слой дважды промывают водой, сушат сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток кристаллизуют из гексана. Получают 0,45 г 6-бром-5-(2',3'-дибромпропил)-2,4-диметилпиримидина (II) (11%), т. пл. 86—7°. R<sub>f</sub> 0,42 (хлороформ-эфир, 4:1). ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 2,40 с (3H, C<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,50 с (3H, C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,20—3,50 м (2H, CH<sub>2</sub>); 4,90—5,20 м (2H, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>); 5,20—6,15 м (1H, CHBr). Найдено, %: С 27,70; Н 3,05; Br 62,10; N 7,01. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. M<sup>+</sup> 384/386. Вычислено, %: С 28,00; Н 2,87; Br 61,96; N 7,23. M<sup>+</sup> 386,9.

Водный слой нейтрализуют водным аммиаком и экстрагируют хлороформом. Хлороформный слой сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и получают смесь двух продуктов. В масс-спектре смеси имеются два молекулярных пика с m/e 242/244 и 256—258. R<sub>f</sub> соединения с m/e 242—244 совпадает с R<sub>f</sub> 6-бромметил-5,6-дигидро-2,4-диметилфуру/2,3-d/пиримидина (III), полученного ранее [2]. При добавлении бензальдегида к спиртовому раствору смеси выделяется 7-бензальдимино-6-бромметил-5,6-дигидро-2,4-диметилпирроло/2,3-d/пиримидин (V), идентичный полученному встречным синтезом [1].

Б. Реакция проводится аналогично описанной выше, только прикапывают 4,8 г (0,03 моля) брома. Из органического слоя выделяют 2,5—2,7 г (65—70%) трибромпроизводного (II).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1985, № 5, с. 678.
2. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папаян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1020.
3. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 1, с. 118.
4. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 12, с. 1686.
5. Chaltway E. D. — J. Chem. Soc., 1909, v. 95, p. 862.

## НОВЫЕ ИМИДАЗОЛ- И ПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ГЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ

М. С. МАЦОЯН, Л. Р. ГАЛСТЯН, В. В. ЦЕРУНЯН, Л. А. СААКЯН,  
Г. А. ЧУХАДЖЯН и Э. С. ГАБРИЕЛЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 23 VI 1988

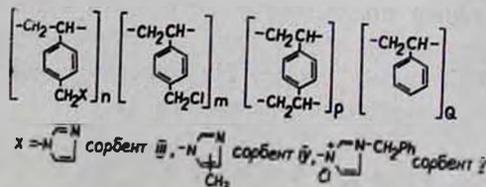
В последнее время возрос интерес к использованию метода очистки крови с применением сорбентов для лечения хронической почечной недостаточности, при которой повышается концентрация мочево́й кислоты, креатинина, фенолов, гуанидиновых оснований и других соединений в крови больных.

Ранее нами были получены полимерные сорбенты из основе хлорметилированного сополимера стирола (СТ) с дивинилбензолом (ДВБ) (с соотношением сомономеров 98:2, соответственно), аминированном имидазолом (сорбент I) и кватернизацией 1-бензилимидазолом (сорбент II) [1].

С целью упрощения способа получения гемосорбентов разработан метод получения полистирольных ионообменных смол с имидазольными и 3(5)-метилпиразольными группами на основе промышленного хлорметилированного сополимера (ХМС) СТ и ДВБ (в соотношении 92:8), широко применяемого в народном хозяйстве АВ-17-8 ГОСТ 20310-74.

При аминировании ХМС имидазолом и 3(5)-метилпиразолом получены сорбенты, содержащие имидазольные и 3(5)-метилпиразольные группы со степенью аминирования 62,5 и 62,0%, соответственно. Кватернизацией ХМС 1-бензилимидазолом получен четвертичный аммониевый сорбент (III) со степенью кватернизации 74,8%.

Ниже предлагаются следующие структуры для полученных сорбентов III—V:



В практике гемосорбции, помимо гранулированных ионообменных смол, используются специальные медицинские угли, покрытые полимерами.

Аналогично [2] нами получены сорбенты VI, VII с растворимыми гомополимерами 4-(N-имидазолил)стирола и 1,5-диметил-4-винилпиразола [3].

Синтезированные сорбенты I—VII были использованы в качестве селективных гемосорбентов для снижения уровня мочевой кислоты. Эффективность сорбционной способности изучена как в сыворотке крови, так и в водных растворах при комнатной температуре.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбционная емкость сорбентов I—VII по сорбции мочевой кислоты из водного раствора

Сорбенты	I	II	III	IV	V	VI	VII
Количество сорбируемой мочевой кислоты, %	86,7	67,5	58,3	52,6	53,2	100	84,6

Как видно из таблицы, наиболее эффективными являются сорбенты VI, VII на основе угля (100 и 84%).

Сорбенты, полученные на основе промышленного хлорметилированного сополимера в зависимости от вводимого амина по способности поглощения мочевой кислоты из раствора, расположены в следующем ряду: имидазол, 1-бензилимидазол, 3(5)-метилпиразол.

Эффективность сорбции определялась также пропусканием сыворотки крови через колонку с сорбентами посредством роликового насоса.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сорбционная емкость сорбентов I—VII по сорбции мочевой кислоты из сыворотки крови

Сорбенты	Количество сорбируемой мочевой кислоты, %		
	время проведения сорбции, ч		
	0,5	1	24
I	73,2	78,9	80,5
II	50,6	54,3	63,8
III	67,3	71,6	74,5
IV	47,3	58,2	63,8
V	63,1	67,8	68,5
VI	70,8	92,8	97,4
VII	79,6	87,0	97,8

Как видно из таблицы, эффективность сорбции (кроме сорбентов I и VI) в несколько раз повышается по сравнению с сорбцией из раствора мочевой кислоты, что может быть объяснено динамикой проведения экспериментов. В ряду сорбентов наблюдается та же закономерность зависимости от вводимого амина, что и при сорбции из раствора.

С целью подтверждения селективности сорбентов была изучена способность извлекать целевой компонент—мочевую кислоту и оставлять практически неизменными остальные.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде брикетов с КВг. Состав полимеров определен элементным анализом. Изменения основных биохимических показателей крови до и после сорбции определяли на автоанализаторах «СД» и «Olli» FP-9 (фирма «КОНЕ»). Хлорметилированный сополимер стирола с 2% содержанием дивинилбензола АВ-17-8 производства Ново-Кемеровского химического комбината с 70% содержанием хлорметильных групп подвергают очистке дистиллированной водой и этанолом до чистоты, пригодной для применения в медицине.

Сорбция в растворе проведена в статических условиях: навеску сорбента по 1 г помещают в водный раствор 1 мг % мочевой кислоты и оставляют на сутки.

*Аминирование ХМС имидазолом.* 36 г ХМС помещали в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, добавляли 30 г имидазола, 72 мл толуола и 4,8 г едкого натра в 72 мл этанола. Смесь нагревали при 80° 6 ч, фильтровали, осадок промывали этанолом, водой и сушили в вакууме 15 торр при 60°. Полученный сорбент III 46,5 г (95,8%) содержал 6,3—6,4% N, что соответствует 74,8% степени аминирования. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1625 (C=C аром.), 1350 (—C—N), 720 (—C—Cl), 1560 (C=C имидаз.).

Известен способ получения сорбентов на основе ХМС с содержанием хлорметильных групп 18,5% и 3(5)-метилпиразола для поглощения металлов [4].

Однако способ имеет ряд недостатков, как например, 10-кратный избыток исходного 3(5)-метилпиразола, невысокий выход продукта. Основой наших сорбентов является ХМС АВ-17-8 с 70% содержанием хлорметильных групп.

*Аминирование ХМС 3(5)-метилпиразолом.* 36 г ХМС вышеуказанным способом подвергали аминированию с 20 г 3(5)-метилпиразола. Полученный сорбент IV 45 г (95,8%) содержал 6,8—6,85% IV, что соответствует 62% степени аминирования. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1625 (—C=C аром.), 1350 (—C—N), 1550 (—C=C, —C=N пиразольного кольца), 720 (—C—Cl).

*Четвертичный аммониевый сорбент V.* Аналогичным образом хлорметилированный сорбент подвергали кватернизации 1-бензилимидазолом по методике [5]. Полученный сорбент (V) 10,2 г (74,7%) содержит 2,9—3% N, 5,8% Cl, что соответствует 62,5% кватернизации. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1625 (C=C аром.), 1350 (—C—N), 720 (—C—Cl), 1560 (—C=C; —C=N имид. кольца).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чухаджян Г. А., Мацоян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Габриелян Э. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 12, с. 755.
2. Чухаджян Г. А., Мацоян М. С., Галстян Л. Р., Саакян Л. А., Габриелян Э. С. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 10, с. 653.
3. Церунян В. В., Асратян Г. В., Мацоян М. С., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 48.

4. Авт. свид. № 988830, СССР/Смирнов А. В., Петрова М. Л., Брацлавская А. А., Бедюевская С. И.—Бюлл. изобр., 1983, № 2, с. 105.  
5. Don H. J., Metzger J.—Bull. Soc. Chim. France, 1976, p. 1861.

Армянский химический журнал т. 42, № 8, стр. 535—537 (1989 г.)

УДК 547.241:546.14

## О КОМПЛЕКСЕ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С БРОМОМ.

В. А. ПЕТРОСЯН, С. Г. МИРЗАХАНИЯН, М. В. МАТЕВОСЯН,  
А. И. БОШНЯКОВА и Э. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП Армянской ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 18 XI 1986

Галондирование ненасыщенных соединений в среде гексаметила триамида фосфорной кислоты (гексаметапол) проходит через образование промежуточных фосфорсодержащих солеобразных соединений, распад которых приводит к дигалондпроизводным и гексаметаполу [1].

В ходе работ по галондированию ненасыщенных полимеров в среде или в присутствии гексаметапола нами была изучена система гексаметапол—Br<sub>2</sub> в гептане. Исследования показали, что взаимодействие гексаметапола с бромом приводит к образованию кристаллического соединения, элементный состав которого соответствует эквивалентному соотношению брома и гексаметапола:



Для установления структуры полученного соединения нами изучены его ИК, УФ и ЯМР—<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P спектры.

В УФ спектрах исследуемого соединения, по сравнению со спектрами гексаметапола, наблюдается bathochromic сдвиг в сторону длинных волн порядка 30 нм, обусловленный образованием комплексного соединения (максимум для гексаметапола при 245 нм, для комплекса—275 нм).

В ИК спектрах гексаметапола и его комплекса с бромом имеются идентичные полосы поглощений в областях 725, 965, 1050, 1165, 1290, 1460 и 2865 см<sup>-1</sup>, характерные для —P—N—, —C—N— и —CH<sub>3</sub>— групп [2].

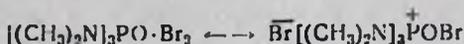
В спектрах комплекса гексаметапол·Br<sub>2</sub>, по сравнению со спектрами некомплексированного гексаметапола, отсутствуют поглощения в областях 1140 и 1200 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям P=O-группы [3], и появляются новые поглощения в областях 1105 и 1260 см<sup>-1</sup>, характеризующие, по-видимому, —P<sup>+</sup>—O— группу, образовавшуюся вследствие комплексообразования.

В ЯМР—<sup>1</sup>H спектре чистого гексаметапола в CHCl<sub>3</sub> содержится дублет в области 2,8 м. д. В спектре комплекса сигналы метильных

протонов выходят в области 3,25 м. д. Это означает, что в результате комплексообразования произошло дезэранирование протонов метильных групп и, следовательно, сдвиг в слабое поле на 0,45 м. д.

Комплексообразование подтверждается также данными спектров ЯМР—<sup>31</sup>P. Спектр сигнала <sup>31</sup>P фосфонильной группы в сторону слабого поля составляет 6,6 м. д. ( $\delta_{нр}$  для чистого гексаметапол—23,6, а комплекса—30,2 м. д.).

На основе полученных данных можно предположить, что в комплексе фосфор приобретает положительный заряд.



Ионный характер комплекса подтверждается также измерением удельной электропроводности ( $\chi$ ) системы гексаметапол—Br<sub>2</sub>, отдельных компонентов и комплекса гексаметапол·Br<sub>2</sub> в зависимости от концентрации и среды измерения.

Таблица 1

Удельная электропроводность системы гексаметапол—Br<sub>2</sub>, отдельных компонентов и комплекса гексаметапол·Br<sub>2</sub> в CHCl<sub>3</sub> при температуре 20° и концентрации компонентов 0,1 моль/л

Система	$\chi$ , см·м <sup>-1</sup>	Система	$\chi$ , см·м <sup>-1</sup>
CHCl <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-6}$	CHCl <sub>3</sub> + гексаметапол + Br <sub>2</sub>	$3,8 \cdot 10^{-2}$
CHCl <sub>3</sub> + Br <sub>2</sub>	$6,7 \cdot 10^{-6}$	CHCl <sub>3</sub> + гексаметапол·Br <sub>2</sub>	$9,2 \cdot 10^{-2}$
CHCl <sub>3</sub> + гексаметапол	$3,9 \cdot 10^{-5}$		

Из данных табл. 1 видно, что удельная электропроводность системы гексаметапол—Br<sub>2</sub> отличается от гексаметапола в CHCl<sub>3</sub> на ~ 3 порядка, что, естественно, связано с образованием в системе комплекса ионного характера. Небольшая разница в величинах удельной электропроводности системы гексаметапол—Br<sub>2</sub> и комплекса гексаметапол·Br<sub>2</sub> (~ 2,4 раза) объясняется высоким выходом комплексообразования в системе.

Электропроводность значительно зависит от природы среды.

Таблица 2

Значения удельной электропроводности комплекса ([гексаметапол·Br<sub>2</sub>]=0,01 моль/л) в различных средах при 20°

Среда	Электропроводность ( $\chi$ ), см·м <sup>-1</sup>	
	растворитель	комплекс
CHCl <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Гексаметапол	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3

Удельная электропроводность комплекса в CHCl<sub>3</sub> в зависимости от концентрации (t=20°)

Концентрация, моль/л	Электропроводность ( $\chi \cdot 10^{-3}$ ), см·м <sup>-1</sup>
0,01	0,9
0,025	1,8
0,05	30,0
0,075	54,0
0,1	92,0

В  $\text{SnCl}_3$  и  $\text{Sn}_2\text{Cl}_2$ , которые сравнительно менее полярны, чем гексаметапол, удельная электропроводность комплекса более чем на 1—2 порядка меньше, по сравнению с последним.

Как видно из табл. 3, удельная электропроводность комплекса резко зависит от его концентрации.

Таким образом, установлено, что взаимодействие гексаметапола с бромом приводит к образованию стабильного комплекса, обладающего электропроводностью и имеющего строение ионного характера.

### Экспериментальная часть

Осушение и абсолютирование используемых реактивов осуществлялись согласно [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле в виде пасты. ПМР спектры сняты на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц), «VARIAN T-60», внутренний стандарт ГМДС и ТМС, соответственно. Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  сняты на спектрометре «Брукер» (250 МГц).

Метод определения электропроводности описан в [5].

*Получение комплекса гексаметапол·Br<sub>2</sub>*. К раствору 17,9 г (0,1 моля) гексаметапола в 100 мл гептана добавляют по каплям 16,0 г (0,1 моля) брома при охлаждении до температуры  $-5^\circ$ . Образуется осадок в виде желтых кристаллов. Кристаллы высушивают при комнатной температуре в вакууме и получают 30,5 г (90,1%) комплекса. Найдено, %: С 21,7; Н 5,5; Br<sub>2</sub> 46,8; N 12,3; P 9,3. Вычислено, %: С 21,2; Н 5,3; Br<sub>2</sub> 47,2; N 12,4; P 9,1.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Смит В. А. — Новое в реакциях электрофильного присоединения по двойной связи—ЖВХО, 1977, т. 22, № 3, с. 300.
2. Применение спектроскопии в химии/под ред. Веста В. М., ИЛ, 1959, с. 210.
3. Химия и применение фосфорорганических соединений/под ред. Арбузова А. Л., М., АН СССР, 1962, с. 73.
4. Лабораторная техника органической химии/под ред. Гвинзбурга Л. А., М., Мир, 1966, с. 592.
5. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, хим. и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 18.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В «Армянском химическом журнале» печатаются статьи, письма в редакцию и дискуссионные статьи по вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и химической технологии.
2. Представленные работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Статьи, материал которых лишь дополняет ранее опубликованные данные, в журнале не публикуются. Объем статьи не должен превышать восьми машинописных страниц.
3. Письма в редакцию должны содержать новые важные данные, требующие срочного опубликования. Их объем не должен превышать двух страниц.
4. В журнале печатаются также итоговые (обзорные) статьи по специальному заказу редакции, посвященные современному состоянию важнейших проблем химии и химической технологии.
5. Рукописи статей представляются в редакцию в двух экземплярах, напечатанных через два интервала, подписанных всеми авторами с указанием адреса для переписки и телефона (домашний и служебный).
6. При оформлении статей необходимо придерживаться следующего порядка: УДК (сверху, справа), инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города, дата поступления статьи, аннотация с изложением краткого содержания работы (примерно полстраницы машинописного текста) и указанием (в конце) количества рис., табл. и библиографических ссылок, описание и обсуждение результатов работы, экспериментальная часть, литература.
7. К статье на отдельных листах прилагаются английское и армянское резюме, отражающие основное содержание работы (примерно на полстраницы).
8. Рисунки (не более четырех) выполняются тушью и прилагаются к статье в двух экземплярах в отдельном конверте. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшарфовываются в подписях к рисункам. Приведение на рисунках структурных и других формул нежелательно. Подписи к рисункам даются на отдельном листе в конце статьи, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте рисунков указываются фамилии авторов, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, рисунках и в тексте. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см.
9. Таблицы должны иметь заголовок и порядковый номер, на который дается ссылка в тексте. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикал в общей формуле (структурные формулы в таблицах приводить не рекомендуется); выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл., °С (в скобках указывается растворитель для перекристаллизации); физико-химические константы— $d$ ,  $\rho$ ,  $M_{RD}$  (последняя графа делится на две—найдено и вычислено), анализ (найдено %: С; Н и т. д., формула, вычислено %: С; Н... и т. д.); молекулярная масса ( $M$ , найдено, вычислено), характеристики полос спектров; т. пл. различных производных, °С.
10. Химические формулы должны быть четко вписаны в текст, а сложные формулы даются, кроме того, в виде отдельно выполненного рисунка. Формулы и соединения следует нумеровать римскими цифрами.
11. Спектральные данные должны быть оформлены следующим образом: а). На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсцисс откладываются данные воли (в нм) в возрастающем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны, кроме того, волновые числа (в см<sup>-1</sup>). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости—коэффициент молярной экстинкции. В тексте положения экстремумов обозначаются  $\lambda_{\max}$  и  $\lambda_{\min}$  (в нм).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсцисс откладываются волновые числа (в  $\text{см}^{-1}$ ) в равномерной шкале или в соответствии со шкалой спектрометра, в нисходящем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны длины волн (в  $\mu\text{м}$ ). По оси ординат слева дается пропускание, % (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля ( $\text{м. д.}$ ); максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с—синглет, д—дублет, т—триплет, к—квартет, м—мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале  $\delta$ , например:  $\nu$  5, 24 м (2Н). Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное со знаком —, например  $\delta_{\text{C}} 115 \text{ м. д.}$ ,  $\delta_{\text{P}} - 24 \text{ м. д.}$ ).

г) Масс-спектры приводятся в виде числовых величин  $m/e$  и относительных интенсивностей ионного тока.

д) Для приводимых спектров указываются марка прибора, растворитель, концентрация вещества, интервал измерения. Для ИК спектров, кроме того, указывается толщина слоя и призма. В случае различной толщины слоя для разных участков спектра это отмечается на спектрограмме.

е) Точные величины волновых чисел или длины волны максимумов поглощения помещать в экспериментальной части. Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся.

В начале экспериментальной части для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, содержание стационарной фазы в процентах от твердого носителя, газ-носитель), для ТСХ—адсорбент, элюент, проявитель.

## 12. Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию, напр., V и v, Z и z, K и k, необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы—красным карандашом, латинские—синим.

Индексы, показатели степеней и линии связей должны стоять точно на нужных местах и не вызывать ни малейшего сомнения при наборе.

13. Размерность единиц дается в соответствии с международной системой единиц СИ: г, кг, мг; см, мм (микромметр, микрон); нм (наномметр, миллимикрон), пк (пикомметр), А (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрстед), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), гПа (гектапаскаль). Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

14. Используются следующие сокращения: моль, г-ат., г-экв, кал, ккал, н (нормальный), М (молярный), г/см<sup>3</sup>, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил — Alk, арил — Ar, гетерил — Ht, галоген — Hg, CH<sub>3</sub> — Me, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> — Et, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> — Pr (i-Pr), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> — Bu (соответственно: s-Bu, i-Bu, t-Bu), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — Ph, CH<sub>3</sub>CO — Ac, мезил — Ms, тозил — Ts.

15. Ссылки на литературу должны быть пронумерованы строго в порядке упоминания в тексте. Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе. Все ссылки даются в оригинальном написании следующим образом:

а) Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, том, номер, страница.

Петросян В. П.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 291.

б) Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий. В книге указываются страницы, на которые дается ссылка.

*Погосян Г. М., Мицоян С. Г.* — Синтез и полимеризация замещенных в ядре стиролов. Ереван, АН АрмССР, 1983, 198 с.

*Мюллер Р. Л.* — Сб. Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 15.

в) Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

*Согомонян Б. М.* — О роли растворителя в реакции перекиси бензонла с триметиламинол. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977, 23 с.

г) Патенты—номер патента, год, страна (фамилии и инициалы всех авторов) с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts.

В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.

Пат. 2697089 (1954), США/фамилия...—С. А. 1955, в. 49, п4027 в.

Авт. свид. 610811 (1978), СССР/Халилев В. Д., Игитхяни Ю. Г., Джавукян С. Г. Журавлев Г. И.—Бюлл. изобр. 1978, № 22.

16. В случае возвращения автору для доработки первоначальный текст только возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке автора статьи более чем на месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

18. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.