

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

Խ Մ Բ Ջ Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Իսվարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ջարտագր),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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



**Ք Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ն**

Եջ

Փաշայան Աս. Ա. — XVIII—XIX դարերի հայկական թիմիական գրականությունը

133

**Յ.Ն.ՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ**

Մոսխայան Լ. Մ., Գեղարյան Ա. Յ. — Թիմիազևի ազդեցությամբ բովանդակողի հետազոտությունը ֆիզիկո-թիմիական մեթոդներով: 1. Բովանդակողի հետազոտությունը ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով . . . . .

140

Բաբայան Կ. Ս., Կոստանյան Կ. Ա. — Հայաստանի Շիրակի հանրապետության բնական ղեկավարների ձեռնարկով . . . . .

146

**ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ**

Կոստյան Լ. Հ., Պողոսյան Լ. Հ., Գրիգորյան Կ. Պ., Ալեքսանյան Մ. Ս., Կարապետյան Հ. Ա., Լևոնյան Լ. Վ., Ստրուկով Յու Տ. — 7,7-Գիմեթիլ-2-օքսո-1,8-զիտրոսպիրոլ-4,6-զեկան-3,4-զիկարբոնաթթվի էթիլէթերի սինթեզի կատալիզատոր . . . . .

153

Կոստյան Լ. Հ., Պողոսյան Լ. Հ., Գրիգորյան Կ. Պ. — 2-Օքսո-1-օքսոսպիրոլ-4,5-զեկան-4-կարբոնաթթվի սինթեզը և որոշ փոխարկումները . . . . .

158

Գեղարյան Ա. Ն., Գաղարյան Հ. Յ., Գրիգորյան Է. Ա., Կոստյան Կ. Պ., Մարտիրոսյան Կ. Թ. — 2-Մեթիլ-Ն-բենզիլիզոպրոպիլամինի ալկիլումը բուտադիենով կատալիզի քանակության նախադեմի ներկայությունը . . . . .

163

Բարախանյան Ա. Վ., Բաբայան Վ. Հ. — 1-Գիալկիլամինո-3-բյուր-6-ալկիլոքոն-2-պենտենների ստացումը . . . . .

170

Չարբյան Մ. Հ., Բարախանյան Ա. Վ., Նրիցյան Մ. Լ. — 1,3-Գիալիլ-, 1,3-զիլ-2-մեթիլ-2-պրոպիլիլ(-5)-2-հիդրօքսի-3-զիալկիլամինոպրոպիլիլզոցիտանուրաունների ստացումը . . . . .

173

Սաեփանյան Լ. Մ., Վարդանյան Վ. Կ., Թորոսյան Գ. Հ., Սյուրենյան Ա. Ա., Լիպիցին Ի. Յու, Սապունով Վ. Ն. — Գլիցերիլ էթերների ստացման եղանակներ . . . . .

178

**ԿԱՐՑ ԽԱՂՈՐԳԱՄՁՆԵՐ**

Ափոյան Ա. Վ., Հարությունյան Գ. Ա., Բեյլուրյան Լ. Մ., Գասպարյան Ա. Հ., Հովհաննիսյան Գ. Ռ. — Հեզիբացումը ֆոսֆորի գոլորշիներով զազ ֆազիցամորֆ սիլիցիումի նստեցման ժամանակ . . . . .

183

Միրսանյան Գ. Ս., Խաչատրյան Կ. Գ., Աղբալյան Ա. Գ. — Ֆ-Ամինոսպիրանների առաջին քրոմի հետ . . . . .

186

Ջալիլյան Լ. Գ., Պանգոսյան Գ. Հ., Բախսանյան Լ. Կ., Միրզոյան Ս. Հ., Թովմայան Հ. Վ., Բախսանյան Մ. Գ. — Ֆամմա-ամինոկարբաթթվի որոշ առաջադեմ 4-բուտանոլիդ-4-կարբոքսիլատների ստացումը և կենսաբանական կատալիզումները . . . . .

186

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

|  | Стр. |
|--|------|
| <i>Пашаян Ас. А.</i> — Армянская химическая литература XVIII—XIX вв. . . . .   | 135  |
| <b>Неорганическая химия</b>  |      |
| <i>Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.</i> — Исследование химически активированной шихты физико-химическими методами. I. Исследование шихты ИК спектроскопическим методом . . . . .   | 140  |
| <i>Бабяян Н. С., Костаян К. А.</i> — Сернокислотное модифицирование природных цеолитов Ширакского месторождения Армении . . . . .  | 146  |
| <b>Органическая химия</b>  |      |
| <i>Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т.</i> — Синтез и строение диэтилового эфира 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты . . . . . | 152  |
| <i>Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П.</i> — Синтез и некоторые свойства 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты . . . . .   | 158  |
| <i>Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Нонезян Н. Г., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина бутандиеном в присутствии каталитических количеств натрия . . . . .                         | 163  |
| <i>Бабахаян А. В., Бабаян В. О.</i> — Синтез 1-диалкиламино-3-хлор-5-алкилокси-2-пентенов . . . . .  | 170  |
| <i>Чакрян М. А., Бабахаян А. В., Ерицян М. Л.</i> — Синтез 1,3-диаллил-, 1,3-ди (2-метил-2-пропенил)-5- (2-гидрокси-3-диалкиламинопропил) изоциануратов . . . . .  | 173  |
| <i>Степанян М. М., Вардамян В. Д., Торосян Г. О., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н.</i> — Способы получения глицидновых эфиров . . . . .   | 178  |
| <b>Краткие сообщения</b>   |      |
| <i>Апоян А. К., Арутюнян Г. А., Бейбутиян В. М., Гаспарян А. Г., Оганесян Г. Р.</i> — Легирование параши фосфора при осаждении аморфного кремния из газовой фазы . . . . .   | 183  |
| <i>Микиелян Г. С., Хачатрян Н. Г., Агбалян С. Г.</i> — Реакция $\beta$ -аминоспиртов с бромом . . . . .  | 186  |
| <i>Залинян М. Г., Данагулян Г. Г., Баласанян Н. Г., Мирзоян С. А., Топчян А. В., Баласанян М. Г.</i> — Синтез и биологические свойства некоторых замещенных 4-буганолид-4-карбоксилатов гамма-ампопиомасляной кислоты . . . . .            | 189  |

## CONTENTS

|  |     |
|--|-----|
| <i>Pashayan As. A.</i> — Armenian Chemical Literature in XVIII—XIX Centuries | 135 |
|--|-----|

### Inorganic Chemistry

|  |     |
|--|-----|
| <i>Moussissian M. S., Guevorkian A. Ts.</i> — Study of Chemically Activated Batch by Physico-Chemical Methods. I. The Batch Study by IR Spectrum Analysis Method | 140 |
| <i>Babayan N. S., Kostanian K. A.</i> — Modification of Natural Zeolites from Shirak Deposits of Armenia by Sulfuric Acid  | 146 |

### Organic Chemistry

|  |     |
|--|-----|
| <i>Kuroyan R. H., Poghossian S. H., Grigorian N. P., Alexanian M. S., Karapetian H. A., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T.</i> — Synthesis and Structure of Ethyl Ester of 7,7-Dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decan-3,4-dicarboxylic Acid | 152 |
| <i>Kuroyan R. H., Poghossian S. H., Grigorian N. P.</i> — Synthesis and Some Transformations of 2-oxo-1-oxaspiro[4,5]-decan-4-carboxylic Acid  | 158 |
| <i>Geotetzian A. N., Kazarian H. Ts., Grigorian E. A., Nonezian N. G., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of $\alpha$ -Methyl-N-benzilidenebenzylamine by butadiene in the Presence of Catalytic Amounts of Sodium                         | 163 |
| <i>Babkhanian A. V., Babuyan V. H.</i> — Synthesis of 1-Dialkylamino-3-chloro-5-alkyloxi-2-pentenes  | 170 |
| <i>Chairian M. H., Babkhanian A. V., Yeritsian M. L.</i> — Synthesis of 1,3-Diallyl-, 1,3-di(2-Methyl-3-Propenyl)- 5-(2-hydroxy-3-dialkylaminopropyl)-izocyanurates  | 173 |
| <i>Stepanian M. M., Vardanian V. D., Torosian G. H., Egorenkov A. A., Litvinsev I. Yu., Sapounov V. N.</i> — The Methods of Preparation of Glycidyl Ethers   | 178 |

### Short Communications

|   |     |
|---|-----|
| <i>Apoyan A. K., Haroutyunian G. A., Beybutian V. M., Gasparian A. H., Hovhannessian G. R.</i> — Doping on Deposition of Amorphous Silicon from Gas Phase by Phosphorus Vapor   | 183 |
| <i>Mikaelian G. S., Khachatryan N. G., Aghballian S. G.</i> — The Reaction of $\beta$ -Aminoalcohols with Bromine   | 186 |
| <i>Zalinian M. G., Danagullian G. H., Balassanian N. G., Mirzoyan S. H., Topchian H. V., Balassanian M. G.</i> — Synthesis and Biological Properties of Some Substituted-4-butanold-4-carboxylates of Gamma-Aminobutyric Acid | 189 |

## АРМЯНСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА XVIII—XIX вв.

Многовековая история армянского народа свидетельствует, что на различных этапах её развития армяне вынуждены были развивать собственную культуру и науку не только на родине, но и за её пределами. Поэтому неудивительно, что первая печатная книга на армянском языке была издана в 1512 г. в Венеции. В дальнейшем центрами армянского книгопечатания стали Константинополь (1567 г.), Рим (1584 г.), Львов (1616 г.), Милан (1621 г.), Париж (1633 г.) и другие города. Первая армянская книга в Армении была напечатана в 1771 г. в г. Вагаршапате (ныне г. Эчмиадзин).

В рукописях, хранящихся в Матенадаране им. М. Маштоца в Ереване, Иерусалиме, Венеции и в других регионах, имеются сведения, касающиеся химии. Число этих рукописей в Матенадаране доходит до 80, из них более 30—сугубо химические. В трудах великих армянских врачей Мхитара Гераци (XII в.), Григориса (XII в.), Амирдовлата Амасиаци (XV в.) и других естествоиспытателей собрано чрезвычайно ценная информация по химии.

В XVIII—XIX вв. издано большое количество книг по естествознанию [1—27], из них лишь три [13, 20, 23] полностью посвящены химии. В книгах по естествознанию [1, 3, 5, 8, 11] авторы принимают теорию Эмпедокла-Аристотеля о четырехэлементном содержании мира (земля, вода, огонь, воздух), характерные для этих элементов свойства и проблемы их взаимодействия.

Язык изложения либо грабар (древнеармянский), либо литературный западноармянский. Отметим, что «Элементоведение» М. Каджунни [20], изданное в конце прошлого века, написано на грабаре.

Примечателен тот факт, что в конце XVIII в. некоторые армянские ученые-естественники, ещё до создания атомистической теории (1808 г.) пытались объяснить химические явления, основываясь на атомистической теории строения вещества.

Во многих трудах [7, 10, 13, 14, 20] имеются ценные суждения о химической науке и химических свойствах. В них химия представляется наукой, исследующей состав тел, познающей и сопоставляющей их. В хронологическом аспекте особенно ценно положение, предложенное М. Бжшкяном [7]. Он на 112 стр. книги использует выражение «химическое отношение» на примере трех материалов: серебра, меди и железа. По автору, при химическом взаимодействии азотной кислоты и серебра образуется нитрат серебра, после этого в полученный раствор опускается медная пластинка. Будучи более активным металлом по сравнению с серебром, медь вытесняет серебро из его соли, и серебро как «песок» оседает на дно стакана. Затем в полученный раствор нитрата меди насыпаются опилки железа. Теперь железо, будучи активнее меди, вытесняет медь из её соли. Вывод единственный: «химическое отношение» М. Бжшкяна на сегодняшнем

научном языке есть химическая активность. Отметим, что эти рассуждения сделаны в 1815 г., а знаменитая работа Н. Бекетова «Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими» издана в 1865 г.

Ещё одно примечание. М. Бжшкян дает следующее определение химии: «Химия не только расчленяет тело, но и, по крупицам смешивая друг с другом, издает новое тело». Обратим внимание на выражение «по крупицам смешивая», т. е. в определенных весовых соотношениях. Вплоть до конца XVIII века химия была преимущественно описательной наукой, а количественные методы в химии не давали о себе знать. Один из знатоков истории химии М. Джуа в своей «Истории химии» седьмую главу озаглавил: «Химия в 19-м веке: эпоха количественных знаков». В начале XIX в. определение, данное М. Бжшкяном относительно количественных соотношений, созвучно нашим сегодняшним представлениям.

Как отмечено, М. Бжшкян в своей книге использовал термин «химия». Обратим внимание, что в химической литературе этого и последующего периода вместо термина «химия» употребляются его армянские синонимы: элементоведение, элементознание, элементоисследование, природоанализ.

Великий арменовед Г. Ачарян [28] считает, что слово «химия» впервые было введено в научный лексикон в форме «хемиа». Историкограф и летописец XII в. Самуэл Анеци: «... один обучал мастерству хемии, а другой волшебным ложным чудесам. И оба они разбогатели и развились» [29].

В армянской печатной литературе слово «химия» впервые встречаем в труде члена Конгрегации Мхитаристов, архиепископа Игнатюса Папазяна [6]. В книге, написанной на грабаре, представлены элементы искусства миниатюры: техника миниатюры, применяемые краски, технология их приготовления. В разделе «Способы приготовления красок» использованы слова «химия», «химический» [37].

В печатной литературе XIX века слово «химия» используют также М. Бжшкян [7], С. Карнеци [8], Г. Костандян [15], А. Гарашьянц [12], М. Сагателян [10], Б. Нуридджанян [14] и другие. О. Ваганян свою книгу [13] озаглавил «Принцип химической науки». Однако ряд авторов (М. Каджуни, Е. Чагучян, П. Гафтан и другие) вместо слова «химия» использовали вышеприведенные синонимы, которые однако, на наш взгляд, в некоторой степени неполноценны и полностью не отражают весь смысл слова «химия».

Когда была написана на армянском первая книга по химии? По свидетельству одного из крупных специалистов в этой области, профессора Т. Т. Казанджяна [30], старейшим из химических учебников считается труд известного популяризатора естественных наук, члена Конгрегации Мхитаристов Мануэла Каджуни [20]. В результате наших многолетних поисков установлено, что на 17 лет раньше, в 1853 г., в Константинополе вышел в свет учебник Оганеса Ваганяна (1832—1891 гг.) [13, 31]. По нашему мнению [36], она на сегодняшний день является первой печатной книгой, целиком посвященной химии,

содержащей 395 страниц печатного текста. В книге в основном обсуждаются вопросы общей и неорганической химии. По общей химии рассмотрены вопросы относительно свойств и способов получения простых и сложных веществ, закон кратных отношений, номенклатура сложных соединений. Согласно представлениям, имеющимся в середине прошлого века, относительная атомная масса кислорода принята равной 100.

Химия элементов в отдельности представлена кислородом, водородом, азотом, серой, кремнием, теллуром, галогенами, фосфором, мышьяком, бором, углеродом, литием, натрием, барием, стронцием, кальцием, магнием, алюминием, железом, хромом, кобальтом, никелем, цинком, кадмием, оловом, свинцом, висмутом, сурьмой, медью, ртутью, серебром, золотом и платиной.

Органической химии посвящено несколько страниц (этиловый спирт, простой этиловый эфир и уксусная кислота), т. к. она как наука в то время находилась в зачаточном состоянии. В конце книги приведены чертежи установок и описания опытов, а также дан армяно-французский словарь используемых химических терминов.

Интересен тот факт, что книга О. Ваганяна написана на современном армянском языке (западном армянском диалекте), тогда как вышеупомянутая книга М. Каджуни, вышедшая на 20 лет позже, написана на древнеармянском (грабаре).

Книга О. Ваганяна соответствует научному уровню своего времени. Добавим также, что эта книга во многом способствовала созданию армянской химической терминологии, которую в дальнейшем успешно использовали химики более поздних времен.

Через три года после издания книги О. Ваганяна в Вене вышла в свет 550-страничная книга Б. Нуридджаняна «Экспериментальное естествознание или физика», 84 страницы которой полностью посвящены химии.

Это фактически первый фундаментальный труд, который посвящен как физике, так и химии. Книга Б. Нуридджаняна—наилучшая среди подобных, изданных в XIX в. Автор, рассуждая о тепле, выделяемом в термохимических реакциях, применил термин «скрытая» и попытался объяснить выделение тепла в химических реакциях разницей во внутренних энергиях исходных и конечных реакций.

Впервые в литературе, касающейся химии, в книге Б. Нуридджаняна, используются выражения «электрохимичность», «электрохимическая теория», а также термин «ион», «анод», «катод». Ценны также приведенные в книге сведения о фотохимии и фотосинтезе.

В истории армянского естествознания особенно значительна роль Манвела Каджуни [35]. Его труды посвящены физике, химии, механике, сельскому хозяйству, ремеслам. Осведомленность в европейских науках и владение несколькими иностранными языками позволили Каджуни создать уникальный в своем роде до настоящего времени научный памятник: французо-армянский естественнонаучный словарь—энциклопедию в трех томах «Книга слов искусств и наук».

В 2725-страничной энциклопедии «Книга слов», снабженной 1078 рисунками, проанализированы вопросы, касающиеся физики, химии, математики, биологии, астрофизики, земледелия, медицины, архитектуры и самых различных областей искусств. Если выделить из неё статьи, касающиеся только химии, то получится объемистый труд с более чем 100 страницами.

В истории армянской химической литературы особенно выделяется трехтомник М. Каджуни «Элементоведение», изданный в 1870 г. в Венеции. До этого издания у нас не было такого объемистого труда по химии. Первый том посвящен общей химии, второй—металлам и, наконец, третий—органической химии. Это первая книга, полностью посвященная органической химии. Книга М. Каджуни была бы более целой, если бы была написана на более доступном новоармянском языке.

Среди печатной химической литературы двухтомник П. Гафтана «Новое элементоведение» [23] выделяется в нескольких аспектах. Прежде всего тем, что впервые встречаем выражение «новое». И это действительно так. В высоконаучном труде, написанном на новоармянском языке, впервые встречаем описание реакции нейтрализации, электролиза водных растворов солей, гальванопокрyтия металлов, а также структурную формулу бензола. И, что самое главное, в книге Гафтана впервые приводятся латинские обозначения химических уравнений. Добавим также, что большинство описаний химических опытов сопровождается рисунками-иллюстрациями. Большое место уделено также расчетам, решению ряда задач.

Вкратце отметим также переводную литературу. Одним из переводов, посвященных химии, является рукопись № 493, хранящаяся в Матенадаране, которая датируется XVIII в. По мнению Т. Казанджяна, это—свободное и краткое изложение труда французского химика Никола Лемери (1645—1715)—«Курса химии».

В 1807 г. в Константинополе издан в переводе с персидского труд по минералогии и металловедению под названием «Книга о ценных и превосходных камнях». Перевел книгу известный армянский лексикограф, историк и переводчик Георг Палатинци (1737—1812 гг.).

В 1855 г. в Венеции издан труд английского натуралиста Брюэра «Ключ к природным явлениям» в переводе на новоармянский язык, объемом в 640 страниц. Переводчик не упомянут, однако на титульном листе отмечается, что перевод сделан в Венеции, в Конгрегации Мхитаристов. В книге Брюэра, написанной в форме вопросов и ответов (2013 стр.), обсуждаются вопросы геологии, физики, метеорологии и химии, которой отведено около 100 страниц.

В 1873 г. в г. Вагаршапате в переводе Газароса Агаяна вышла в свет книга «Начальное объяснение явлений природы», которая в основном посвящена физике, однако из 140 её страниц приблизительно 20 относятся к химии: состав воды и воздуха, кислород, углекислый газ и горение.

Переводная литература, содержащая химические знания, была издана в Константинополе [32, 33, 34], Измире, Москве и Тифлисе. Достойны внимания следующие издания: в 1885 г.—«Химия Бренштей-

на» в переводе Смба́та Муше́гяна (переводчик презентова́л её Константи́ну Ка́мсаракану—в те го́ды росси́йскому консу́лу в Турци́и); в 1892 г.—«Химия» англи́йского хими́ка Генри́ Роско́ в переводе А. Мели́к-Алавердя́на с чрезвычайно́ ценными́ приме́чаниями́ в конце́ книги; в 1904 г. в Тифли́се вы́шла в свет кни́га А. Уолле́са «Пре́красный ве́к», переве́денная с русско́го язы́ка изве́стным фи́лологом, гео́графом, истори́ком и педа́гогом Степа́ном Лиси́цяном. Одна́ глава́ кни́ги в объёме́ 6 страни́ц посвя́щена хими́и и назва́на «Некото́рые зага́дки хими́и».

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մաթթեօս և Ղևկաա Վանեղեղեցիներ—Բնարանություն իմաստասիրական կամ տարեգրականություն. Ամստերդամ, 1702:
2. Առէն զգիր Կոստանդնուպոլսեցի—Գիրք սահմանաց. Կ. Պոլիս, 1749:
3. Աբղաբյան Ս.—Գրքուկ, որ կոչի սկզբունք բնական գիտությունաց. Հոսմ, 1796:
4. Օզուլաբյան Հ.—Նյութ բժշկական. Վենետիկ, 1806:
5. Սեփաբյան Հ.—Տեսարան աշխարհի. Վենետիկ, 1810:
6. Փափաբյան Ի.—Մանրանկարք, որ է միևիպոտա. Վենետիկ, 1813:
7. Բժշկյան Մ.—Ճեմարան գիտելաց. Վենետիկ, 1815:
8. Սեռավրե Կառնեցի—Մաղիկ գիտություն. Մոսկվա, 1819:
9. Աղաբյան Մ.—Համառոտ արունտարանություն և նորանոր հնարք. Ենետիկ, 1830:
10. Սաղաբիյան Մ.—Համառոտ բնական գիտություն. Վիեննա, 1842:
11. Բնական պատմություն. Վիեննա, 1842:
12. Գառազաբյան Մ.—Նկարագիր ուսմանց. Վիեննա, 1845:
13. Վանեղյան Հ. Ս.—Սկզբունք քիմիական գիտության. Կ. Պոլիս, 1853:
14. Նուրիեղյան Բ.—Փորձառական բնագիտություն կամ ֆիզիգա. Վիեննա, 1856:
15. Կոստանդյան Գ.—Քիմիարանություն համառոտ. Ջմյունիս, 1858:
16. Զազբյան Ե.—Գործնական արունտախոսություն. Վիեննա, 1857:
17. Գաֆառեղյան Ե.—Բովանդակություն գիտություն և արունտից. Վիեննա, 1861:
18. Ալեղյան Գ. Մ.—Համառոտ բնագիտություն. Կ. Պոլիս, 1882:
19. Խալաբյան Ա.—Բնական պատմություն. Երուսաղեմ, 1888:
20. Քաչունի Մ.—Տարրաբանություն. հ. 1—3, Վենետիկ, 1870:
21. Քաչունի Մ.—Արվեստարանություն կամ շտեմարան գիտելաց. Վենետիկ, 1875:
22. Քաչունի Մ.—Բառգիրք արվեստից և գիտությունաց. հ. 1—3, Վենետիկ, 1891—1893:
23. Գաֆթան Պ.—Նոր տարրաբանություն. հ. 1—2, Վենետիկ, 1890—1891:
24. Մեհվիշյան Գ.—Պատկերագրք բնական պատմություն, Վիեննա, 1897:
25. Տաղավաբյան Ն.—Լույս, № 3, 1898:
26. Երեմյան Ա.—Պատկերագրք բառգիրք գործնական. Վենետիկ, 1900:
27. Երեմյան Ա.—Նոր հանքաբանություն նկարագրական և գործնական. Վենետիկ, 1898:
28. Անտոյան Հ.—Արմատական բառարան. հ. 4, Երևան, 1979, էջ 579:
29. Սամաէլ քահանայի Աննցվո հավաքմունք ի գրոց պատմագրաց. Վաղարշապատ, 1893, էջ 131:
30. Казанджян Т. Т.—Очерки по истории химии в Армении. Ереван, 1956 г.
31. Ծառուբյան Ա. Ս.—Սրբուհի Տյուրաբ. Երևան, 1963, էջ 10:
32. Բնական պատմություն. Կ. Պոլիս, 1876 (Թարգմանիչ Փ. Գևորգյան):
33. Նախագիտելիք մանկանց. Կ. Պոլիս, 1860 (Թարգմանիչ Ս. Մաթյան):
34. Գիտություններու վրա ժողովրդական դասերու Հետևությունք Հրատելի Կ. Պոլիս, 1897 (Գ. Անդրեասյանի ազատ թարգմանությունք):
35. Փաշյան Ա. Ա.—Սովետական Հայաստան, 1984, № 2:
36. Пашаян А. А., Микоян Ж. Г.—Химия в школе, 1989, № 4.
37. Փաշյան Ա. Ա.—Գիտություն և տեխնիկա, 1990, № 12:

/с А. ПАШАЯН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ШИХТЫ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. С. МОВСИСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 14 II 1989

Проведено ИК спектроскопическое исследование пяти видов химически активированных шихт состава листового стекла, полученных различными технологиями с применением различных шихтообразующих компонентов. С целью исследования влияния плотности на физико-химические свойства шихта обрабатывалась под давлением 20—60 кбар при температуре 25 и 400°.

Показано, что в отличие от исходных в обработанных образцах происходит переход аморфной модификации диоксида кремния в кристаллическую—коэзит и  $\alpha$ -кварц, а также образование Са—Mg—алюмосиликатов.

Рис. 2, библиографические ссылки 5.

Известно, что активность шихты зависит от многих факторов: способа её подготовки, применяемых материалов, условий их ввода в состав шихты, плотности шихты и т. п.

Целью работы являются исследование способов и условий подготовки шихты, её плотности и влияния различных шихтообразующих компонентов на активность и свойства шихты, а также выявление физико-химическими методами исследований структурных и других изменений, приводящих к повышению активности шихты и улучшению её варочных свойств.

Для исследования использованы химически активированные шихты состава листового стекла с содержанием (масс. %) :72,5 SiO<sub>2</sub>; 1,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,6 СаО; 4,0 MgO; 14,8 Na<sub>2</sub>O, приготовленные разными способами, с применением различных шихтообразующих компонентов, а именно:

1. щелочно-силикатный раствор, природный кварцевый песок, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, СаСО<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>;

2. щелочно-силикатный раствор, аморфный SiO<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Са(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, СаСО<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

3. щелочно-силикатный раствор, аморфный SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O, СаСО<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>;

4. щелочно-силикатный раствор, доломит, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

5. щелочно-силикатный раствор, доломит, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Шихты 1, 2 и 3 получены непосредственным перемешиванием компонентов в двухвалковом вакуум-смесителе. Шихта 4 получена по технологии [1], шихта 5—по технологии [2].

С целью исследования влияния плотности шихты на её физико-химические свойства она обрабатывалась под давлением 20, 40 и 60 кбар при температуре 25 и 400°.

В настоящей работе приводятся результаты ИК спектроскопического исследования образцов вышеуказанных шихт.

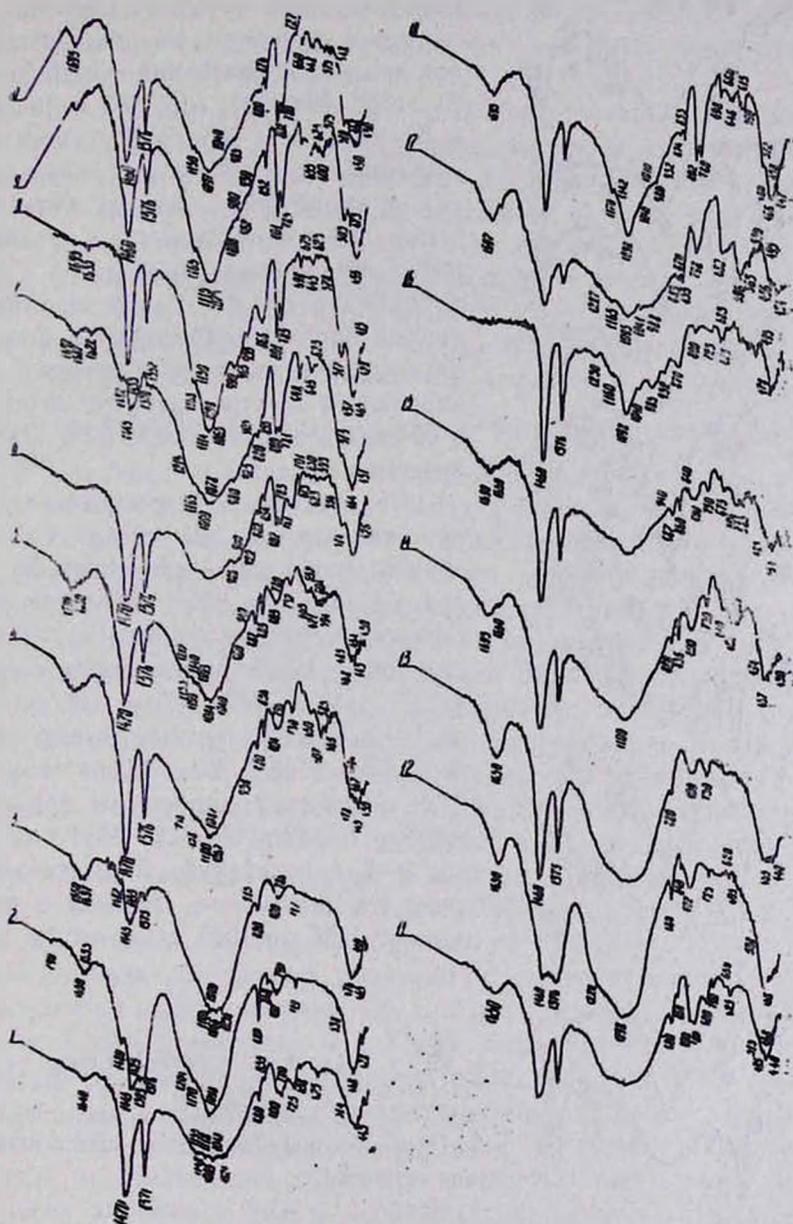


Рис. 1. ИК спектры поглощений шихт: кр. 1—5 — шихты, обработанные под давлением  $P=20$  кбар и температуре 25°; кр. 6—10 —  $P=20$  кбар, 400°; кр. 11—15 —  $P=40$  кбар, 25°; кр. 16—18 —  $P=40$  кбар, 400°.

Съемка ИК спектров проводилась на спектрофотометре марки «Spesord 75-IR» в диапазоне волновых чисел в интервале 400—2200  $\text{см}^{-1}$ . Идентификация спектрограмм проводилась согласно [3—5].

На рис. 1 и 2 приведены спектрограммы как исходных, так и обработанных образцов при различных давлениях и температуре. Для сравнения приведены ИК спектры исходных образцов (кр. 26—30). Как видно из рис. 2, спектрограммы обработанных шихт резко отличаются от исходных. Спектрограммы исходных образцов слагаются в основном из полос поглощения валентных колебаний связей Si—O—Si (1040, 874, 731, 615, 585 и 455  $\text{см}^{-1}$ ) и Si—O (865 и 505  $\text{см}^{-1}$ ), относящихся к различным аморфным гидросиликатам и аморфному диоксиду кремния, а также малоинтенсивных и размытых полос поглощения карбонатов (1430—1473, 880 и 852  $\text{см}^{-1}$ ). ИК спектры исходных образцов указывают в основном на аморфное состояние химически активной шихты, несмотря на то, что в её состав введено более 30% кристаллических веществ.

ИК спектры 1—5 принадлежат шихтам, полученным по способам 1—5 и обработанным под давлением 20 кбар при температуре 25°. Они в основном характеризуются полосами поглощений исходных компонентов шихты:  $\alpha$ -кварца (1085, дублет 780—800 и 514  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1; кремнекислородных связей аморфного  $\text{SiO}_2$  (1085, 804—780  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 2—5; колебаний карбонатов кальция и магния (1482—1429, 880—804  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1—5 и колебаний  $\text{SO}_4$ -тетраэдра в сульфате алюминия (полоса в интервале от 1155 до 1025  $\text{см}^{-1}$ ) на кр. 1 и 3.

Рис. 2. ИК спектры поглощений шихт: кр. 1)—23 —  $P = 60$  кбар, 25°; кр. 24, 25 —  $P = 60$  кбар 400; кр. 26—30 — исходные образцы. Крестики на спектрограммах показывают полосу поглощения вазелина.

Однако следует отметить, что в зависимости от используемых компонентов на спектрограммах шихт 1—3 (кр. 1—3), полученных по одинаковой технологии, отмечены следующие изменения: если на ИК спектре I (шихта с кварцевым песком) полосы поглощения отдельных компонентов выражены четко и интенсивно, то на спектрограммах

шихт 2 и 3 (шихты с аморфным  $\text{SiO}_2$ , кр. 2 и 3) полосы поглощения отдельных компонентов малоинтенсивны и незначительны. По-видимому, в среде аморфного диоксида кремния шихтообразующие компоненты адсорбируются на его поверхности и в дальнейшем переходят в каркас с образованием силикатов, поэтому на ИК спектрах 2 и 3 наряду с полосами поглощения отдельных компонентов фиксируются малоинтенсивные полосы связи в алюмосиликатах ( $476, 468$  и  $428 \text{ см}^{-1}$ ) в малом количестве.

На ИК спектрах 4 и 5 (в технологии приготовления шихт применяется карбонизация щелочно-силикатного раствора) имеются полосы поглощения ( $1067, 1040, 960, 940$  и  $938 \text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к валентным колебаниям  $\text{Si—O—Si}$  в силикате кальция и более сложных силикатов—окените ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Но полосы  $1067$  и  $1040 \text{ см}^{-1}$  на кр. 4 малоинтенсивны и несколько смещены в сторону полосы поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  ( $1100—1084 \text{ см}^{-1}$ ). Предполагается, что способ приготовления шихты (в данном случае карбонизация силикатного раствора) способствует тому, что осажденный из силикатного раствора аморфный  $\text{SiO}_2$ , содержащий  $\text{—Si—ONa}$  группировки, вступает во взаимодействие с кальцийсодержащими компонентами шихты с образованием силиката кальция. Следует отметить, что полосы поглощения доломита выражены также нечетко ( $880, 856$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ ), что, по-видимому, связано с воздействием на него сильного аниона  $\text{SiO}_2$ , меняющего привычную конфигурацию доломита.

ИК спектры 6—10 принадлежат шихтам, полученным по способам 1—5 и обработанным под давлением  $20 \text{ кбар}$  при температуре  $400^\circ$ . Как показывают спектры во всех шихтах, независимо от способа приготовления и применяемых шихтообразующих компонентов происходит кристаллизация аморфного диоксида кремния. На указанных ИК спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения  $\alpha$ -кварца ( $1165$ , дублет  $802—780$  и  $468 \text{ см}^{-1}$ ). Процессу кристаллизации аморфного диоксида кремния в  $\alpha$ -кварц способствует, очевидно, не только давление и повышенная температура, но и другие компоненты шихты. Кроме полос поглощений  $\alpha$ -кварца, на указанных ИК спектрах имеются полосы поглощения различных алюмосиликатных соединений, в которые входят катионы  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  ( $1216, 1168, 1165, 965, 935$  и  $905 \text{ см}^{-1}$ ). Но на спектрах 6 и 7 ещё просматриваются малоинтенсивные полосы свободных карбонатов ( $882, 880, 866$  и  $855 \text{ см}^{-1}$ ), а на спектрах 7, 8, 10 присутствует незначительная полоса поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  ( $1098, 1090$  и  $468 \text{ см}^{-1}$ ). На ИК спектре 9 (шихта 4), в отличие от предыдущих спектров, полностью отсутствуют полосы поглощения аморфного  $\text{SiO}_2$  и свободных карбонатов. Полоса поглощения  $852 \text{ см}^{-1}$  соответствует карбонату, находящемуся под влиянием соседнего с ним силикатного аниона. При этом образуется связь

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—C—O—Ca—O—Si} \end{array}$$

типа  $\text{—O—C—O—Ca—O—Si}$ . По-видимому, кальций отдает свой заряд углероду и кремнию, а кислород из карбонатного аниона для достижения кальция удлиняет свою связь, за счет чего происходит

смещение полосы поглощения от 880 до 852  $\text{см}^{-1}$ . При этом, по-видимому, образуется Са—Mg—карбонат-силикатное соединение типа Са—Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>.

ИК спектры 11—15 принадлежат шихтам 1—5, обработанным под давлением 40 кбар при температуре 25°. При сравнении их со спектрами 1—5 видны некоторые отличия: на кр. 11 и 13 отсутствуют полосы поглощений от 1155 до 1025  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний SO<sub>4</sub> тетраэдра в сульфате алюминия, а на кр. 12, 14 и 15—полосы от 1100 до 1084  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие аморфному SiO<sub>2</sub>. Но на указанных ИК спектрах появляются полосы поглощения связи Al—O в алюмосиликатных соединениях (730, 650, 620, 485 и 468  $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, повышение давления приводит к интенсификации процесса стеклообразования даже при комнатной температуре, независимо от способа подготовки шихты.

ИК спектры 16—18 принадлежат шихтам 3—5, обработанным под давлением 40 кбар при температуре 400°. На кр. 16 и 17 имеются интенсивные и четкие полосы поглощения связи Si—O<sub>ме</sub>, характерные для Са—Mg—алюмосиликатов (798, 723, 683, 680 и 675  $\text{см}^{-1}$ ) и кристаллического диоксида кремния в виде коэсита (1227, 1160, 596, 563 и 530  $\text{см}^{-1}$ ). На ИК спектре 18 обнаруживается полоса поглощения  $\alpha$ -кварца (1040, дублет 802—780, 698 и 466  $\text{см}^{-1}$ ), а также связанного карбоната (853  $\text{см}^{-1}$ ) и различных алюмосиликатов (660, 646, 615 и 447  $\text{см}^{-1}$ ). Из вышеизложенного следует, что при одновременном повышении давления и температуры в шихтах образуются кристаллические модификации диоксида кремния и сложные алюмосиликаты.

ИК спектры 19—23 принадлежат шихтам 1—5, обработанным под давлением 60 кбар при температуре 25°. На кривых наряду с полосами поглощения связи Al—O в кристаллических алюмосиликатах (область 600—750  $\text{см}^{-1}$ ) имеются, хотя и малоинтенсивные, полосы свободных карбонатов (880 и 860  $\text{см}^{-1}$ ), связи Al—O в сульфате алюминия (485 и 480  $\text{см}^{-1}$ ) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (650 и 625  $\text{см}^{-1}$ ), т. е. в шихте еще остаются отдельные компоненты в свободном состоянии в незначительном количестве.

ИК спектры 24 и 25 принадлежат шихтам 1 и 2, обработанным под давлением 60 кбар при температуре 400°. На спектрограммах четко выражены полосы поглощения связей Si—O—Si и Si—O, принадлежащие Са—Mg—алюмосиликатам (728, 727, 698, 600, 495, 472 и 450  $\text{см}^{-1}$ ), полосы поглощения  $\alpha$ -кварца (1168, дублет 801—782 и 428  $\text{см}^{-1}$ ) и коэсита (1075, 683 и 568  $\text{см}^{-1}$ ). Полосы изолированных компонентов в шихте отсутствуют. Очевидно, при повышении давления и температуры протекает как процесс силикатообразования, так и перегруппировка связи Si—O—Si с образованием  $\alpha$ -кварца и коэсита. Термографическое исследование показало, что такие шихты до 1000° полностью переходят в стеклофазу.

Таким образом, ИК спектроскопическим методом исследования показано, что химически активированные шихты, полученные разными способами и с применением различных шихтообразующих компонен-

тов, отличаются в исходных образцах тем, что они в основном аморфны, хотя в их состав вводится более 30% кристаллических веществ. Обработка под давлением 20—60 кбар и при температуре 25, 400° приводит к переходу аморфной модификации диоксида кремния в кристаллическую. Показано, что с увеличением давления в шихте образуются  $\alpha$ -кварц и коэсит, а также сложные Ca—Mg—алюмосиликаты.

**ՔԻՄԻԱՊԵՍ ԱՎՏԻՎԱՑՎԱԾ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ**

1. ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻ ՍԳԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Բերված է տարբեր տեխնոլոգիաներով բովախառնուրդ առաջացնող տարբեր նյութերի կիրառմամբ թերթավոր ապակու կազմով 5 տիպի քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդների ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունը: Խտության ազդեցությունը նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների վրա հետազոտության նպատակով բովախառնուրդը մշակվել է 20—60 կրար ճնշման տակ 25 և 400° շերմաստիճաններում: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն հիմնականում ամորֆ ելակետային նմուշների, մշակված նմուշներում տեղի են ունենում սիլիցիումի երկօքսիդի ամորֆ մոդիֆիկացիայի անցում բյուրեղականի՝ կոէսիտ և  $\alpha$ -կվարց, ինչպես նաև Ca—Mg—ալյումոսիլիկատների առաջացում:

**STUDY OF CHEMICALLY ACTIVATED BATCH BY PHYSICO-CHEMICAL METHODS**

1. THE BATCH STUDY BY IR SPECTRUM ANALYSIS METHOD

M. S. MOVSISSIAN and A. Ts. GUEVORGIAN

IR Spectroscopic analysis of 5 samples of chemically activated batches of sheet glass composition prepared by adding various batch-forming components has been carried out.

In order to study the influence of density of the batch on its physical and chemical properties the latter was treated under 20—60 kbar pressure at 25° and 400°.

It has been shown that unlike the initial sample in the processed one the transition of amorphous modification of silica into coesite,  $\alpha$ -quartz as well as Ca- and Mg-aluminosilicates takes place.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С., Қиракосян Р. М., Қараханян С. С., Панкова Н. А., Левитин Л. С. — Бюлл. изобр., 1984, № 45.
2. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Қиракосян Р. М. — Бюлл. изобр., 1986, № 33.
3. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов. М., Наука, 1967, 190 с.
4. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 127 с.
5. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Наука, 1966, 151 с.

## СЕРНОКИСЛОТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЕНИИ

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 8 X 1990

Исследованы декатионирование и деалюминирование природных цеолитов Ширакского региона Армении при обработке их серной кислотой. Выявлены закономерности изменения содержания подвижных катионов в зависимости от параметров активации. Исследованы свойства продуктов активации.

Рис. 7, табл. 3, библиографические ссылки 5.

Вопросам кислотного декатионирования и деалюминирования высококремнистых цеолитов уделяется достаточно много внимания. Этот процесс обусловлен возможностью увеличения их адсорбционной емкости и улучшением их каталитических свойств, что позволяет значительно расширить области их применения. Обработка высококремнистых цеолитов кислотами приводит к последовательному замещению катионов ионами гидроксония. Более продолжительная обработка сильными кислотами приводит к удалению из каркаса ионов алюминия, каждый из которых при этом замещается на 4 гидроксильные группы [1].

Показано, что процесс активации (декатионирования и деалюминирования) происходит без разрушения структуры каркаса [2].

В предыдущих статьях нами была изучена активация природных цеолитов Ширакского месторождения соляной кислотой [3, 4].

В данной статье описывается процесс выщелачивания серной кислотой. Методика проведения процесса активации аналогична.

Таблица 1

Параметры процесса активации

| Параметр                                 | $t_{\text{комп.}}$  | $t_{\text{кпп}}$ |
|--|---------------------|------------------|
| Температура                              | 0,2; 1,0; 2,0; 3, ; |                  |
| Концентрация раствора $H_2SO_4$ , моль/л | 0,25; 0,5; 1; 2,3;  |                  |
| Время выщелачивания, ч                   | 0,07; 0,23; 0,47;   |                  |
| Гранулометрический состав, мм            | 0,94; 1,87; 3,75    |                  |
| Ж:Т пульпы                               | 6:1                 |                  |

Согласно данным химического анализа, количество перешедших в раствор обменных катионов при выщелачивании прямо пропорционально концентрации раствора кислоты и времени активации. По результатам хим. анализа были получены кривые изменения состава различных компонентов в зависимости от параметров активации.

Анализируя данные хим. анализа и графиков, можно сделать следующие выводы по выщелачиванию различных окислов.

Процесс выщелачивания происходит интенсивно для фракций 0,07 и 0,23 мм, для более крупных фракций тенденция к выщелачиванию ослабевает, однако и в этих случаях с увеличением концентрации раствора и времени выщелачивания переход катионов в раствор увеличивается.

Таблица 2

Химические составы исходной породы и образцов, полученных при следующих параметрах: I —  $c=3$  моль/л,  $\tau=4$  ч, гран. состав — 0,07 мм,  $t_{\text{комн.}}$ ; II —  $c=3$  моль/л,  $\tau=4$  ч, гран. состав — 0,07 мм,  $t_{\text{кип.}}$ .

| Образец  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ппп  | Σ      |
|----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|--------|
| Исходный | 70,58            | 0,24             | 12,52                          | 2,49                           | 3,01 | 0,75 | 1,80              | 3,96             | 5,61 | 100,74 |
| I        | 75,68            | 0,24             | 9,76                           | 1,90                           | 1,25 | 0,70 | 0,96              | 3,24             | 7,04 | 100,95 |
| II       | 78,68            | 0,24             | 7,23                           | 1,10                           | 2,18 | 0,17 | 0,37              | 1,45             | 8,92 | 100,34 |

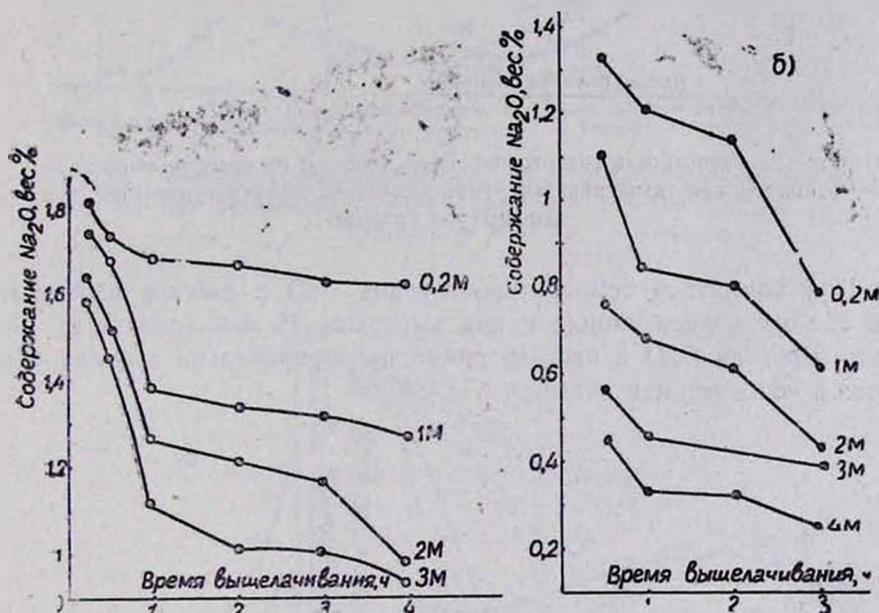


Рис 1. Зависимость содержания Na<sub>2</sub>O (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре; (б) — при температуре кипения.

Выщелачивание Na<sub>2</sub>O (рис. 1, а, б) происходит интенсивно при любой концентрации раствора кислоты, однако основная его часть удаляется в первый час активации, затем скорость его выделения значительно падает. Ионы Na<sup>+</sup>, как имеющие небольшой радиус и заряд и расположенные в наиболее доступных центрах, извлекаются значительно легче остальных катионов. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $t_{\text{комн.}}$  начинает выщелачиваться в концентрированном кислотном растворе (3 моль/л), при более слабых концентрациях он или не выщелачивается, или выщелачивается слабо при длительной выдержке (рис. 2, а). При кипении пульпы ионы Fe<sup>3+</sup> интенсивно выщелачиваются, легкость их пе-

перехода в раствор пропорциональна времени активации и концентрации кислоты (рис. 2, б).

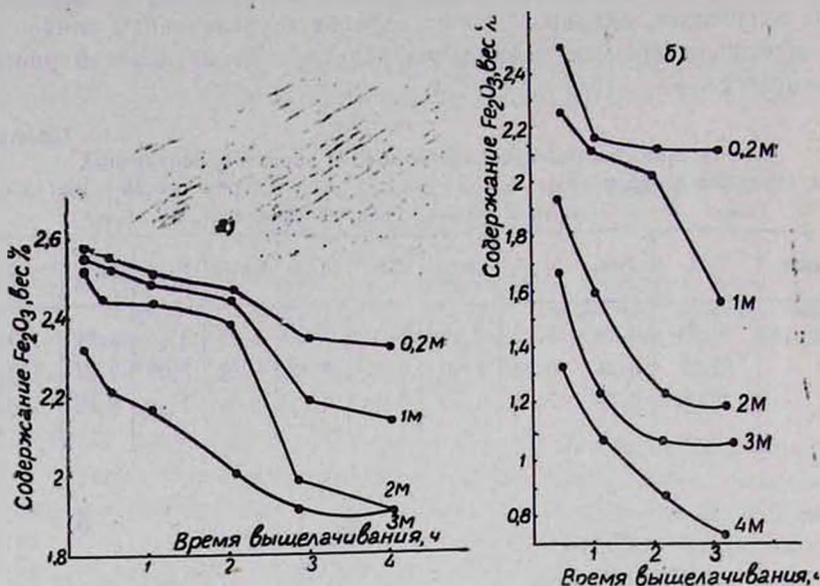


Рис. 2. Зависимость содержания  $Fe_2O_3$  (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

При комнатной температуре переход  $CaO$  в раствор начинается при слабых концентрациях и при выдержке 15 мин (рис. 3, а). Легкость перехода  $CaO$  в раствор прямо пропорциональна времени активации и концентрации кислоты.

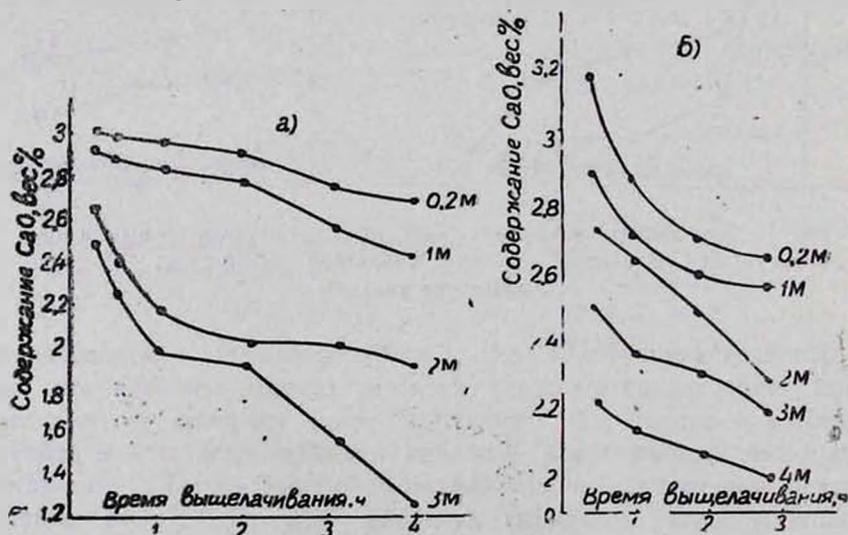


Рис. 3. Зависимость содержания  $CaO$  (в с %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

$K_2O$  выщелачивается труднее (рис. 4, а, б). Ионы  $Ca^{2+}$ , хотя и имеют больший заряд, чем ионы  $K^+$ , однако значительное различие в их размерах определяет более слабую связь  $Ca^{2+}$  с алюмокремнекислородным каркасом цеолитов по сравнению с  $K^+$  и, как следствие этого, их более легкое извлечение. Кроме того, ионы  $K^+$ , как правило, располагаются в наименее доступных позициях.

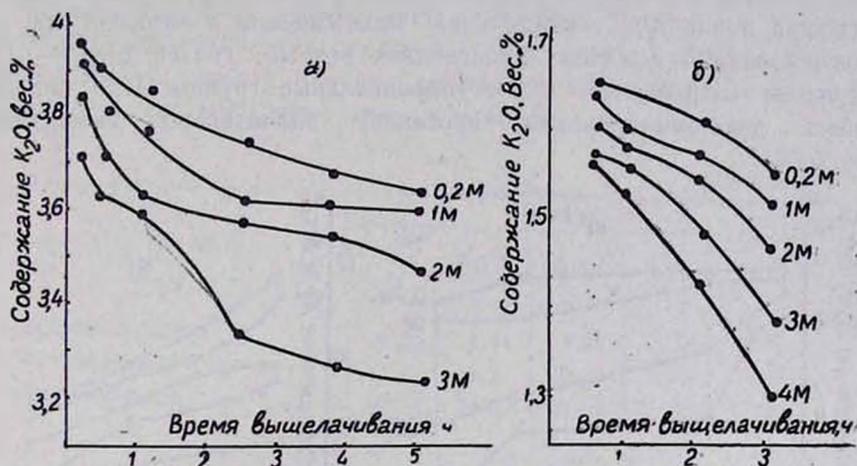


Рис. 4. Зависимость содержания  $K_2O$  (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

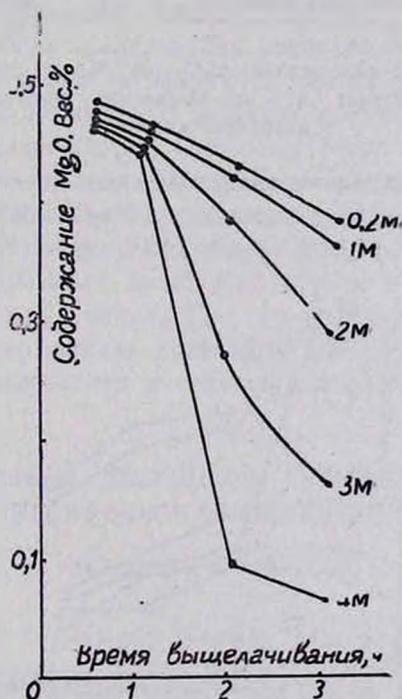


Рис. 5. Зависимость содержания  $MgO$  (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации при температуре кипения кислоты.

Если при комнатной температуре наблюдались интенсивное выщелачивание ионов  $Ca^{2+}$  (рис. 3, а) и стабильность ионов  $Mg^{2+}$ , то

при температуре кипения существует обратная закономерность:  $Mg^{2+}$  интенсивно выщелачивается (рис. 5), а ион  $Ca^{2+}$ —относительно слабо (рис. 3, б).

$Al_2O_3$  начинает выщелачиваться при комнатной температуре после 1 ч выдержки в 2- и 3-молярных растворах  $H_2SO_4$  (рис. 6, а). Количество перешедшего в раствор  $Al_2O_3$  прямо пропорционально как концентрации раствора, так и времени активации. Трудность перехода в раствор ионов  $Al^{3+}$  связана с их нахождением в каркасе; при dealюминировании должны происходить разрыв связей  $Si-O-Al$  и замещение катиона  $Al^{3+}$  на 4 гидроксильные группы. При кипении процесс dealюминирования протекает значительно интенсивнее (рис. 6, б).

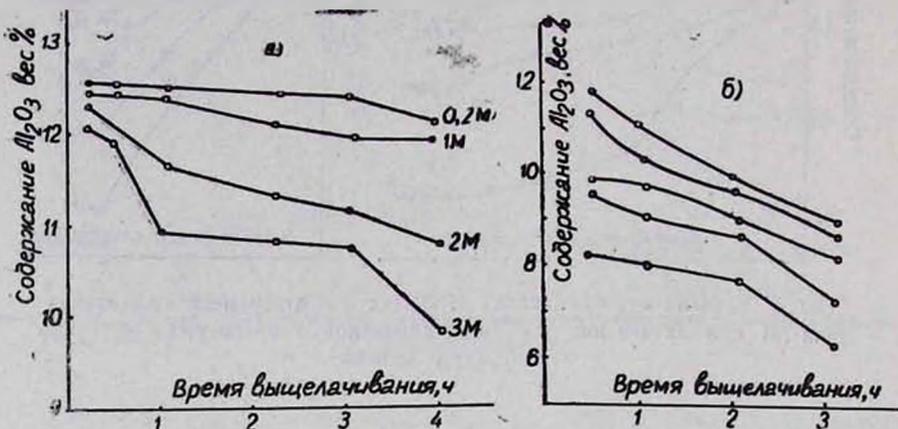


Рис. 6. Зависимость содержания  $Al_2O_3$  (вес. %) от времени выщелачивания (ч) при активации: (а) — при комнатной температуре, (б) — при температуре кипения.

Максимальное выщелачивание обменных катионов при активации при комнатной температуре составляет:  $Na_2O$ —39,37%,  $Al_2O_3$ —11,85%,  $Fe_2O_3$ —13,41%,  $CaO$ —57,84%,  $K_2O$ —3,38% (рис. 7).



Рис. 7. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов от гранулометрического состава (мм) при активации при температуре кипения серной кислоты.

Таким образом, кислотная обработка цеолитов Ширакского месторождения при кипении кислоты значительно ускоряет их активацию.

Удельная поверхность пропорционально увеличивается в зависимости от времени активации и концентрации раствора и уменьшается с увеличением размера частиц обрабатываемой пробы. Удельная поверхность определялась экспресс-методом, описанным в [5].

Значения удельных поверхностей начальных образцов и образцов разных гранулометрических составов, полученных активацией 3-мольной  $H_2SO_4$  в течение 3 ч при комнатной температуре и температуре кипения, соответственно даны в табл. 3.

Таблица 3

| S уд. м <sup>2</sup> /г       | Фракция м.м |      |       |       |       |
|-------------------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
|                               | 0,07        | 0,23 | 0,47  | 0,94  | 1,67  |
| Исходный образец              | 6,10        | 4,41 | 4,20  | 3,28  | 2,85  |
| Активированный при $t_{ком.}$ | 14,5        | 13,2 | 10,54 | 8,99  | 8,40  |
| Активированный при $t_{кип.}$ | 92,64       | 90,7 | 81,10 | 79,57 | 72,60 |

Рентгенографические и термические исследования показали, что у активированных образцов структурные изменения не наблюдаются. Термостабильность декатионированных и деалюминированных образцов не понижается и равна 680—720°.

Таким образом, наши исследования показали, что породы Ширакского месторождения легко активируются серной кислотой. Кристаллическая решетка при повышенных режимах обработки ( $c = 4$  моль/л,  $t_{кип.}$ ,  $\tau = 3$  ч) не разрушается. При этом резко увеличиваются адсорбционные свойства цеолита. Показано, что декатионированию и деалюминированию подвергаются и более крупные фракции цеолитовой породы без значительного ухудшения адсорбционных свойств. Технология модифицирования достаточно проста и не требует сложного специального оборудования. При этом получается материал с высокой удельной поверхностью, пригодный для применения в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

### ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԾՄՄՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ՏԱՐԱՓՈՒՆՈՒՄԸ

Ն. Ս. ԲԱՐԱՅԱՆ Է Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Հայաստանի Շիրակի շրջանի բնական ցեոլիտների կատիոնա- և ալյումինազրկումը նրանց ծծմբաթթվական մշակման դեպքում: Հայտնաբերված են շարժունակ կատիոնների պարունակության փոփոխությունների օրինաչափությունները՝ կախված ակտիվացման գործոններից: Ուսումնասիրված է նաև ակտիվացման արգասիքների հատկությունները:

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

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

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

## ЛИТЕРАТУРА

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

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

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2

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

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

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

Поступило 30 V 1989

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

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

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

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

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

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

## ЛИТЕРАТУРА

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

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

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2

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

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

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

Поступило 30 V 1989

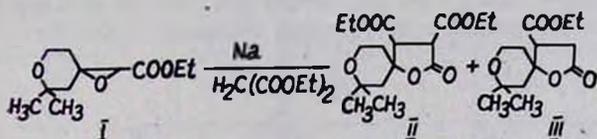
Рентгеноструктурным анализом, по данным ЯМР- и масс-спектрометрии установлено, что этиловый эфир 5,5-диметил-1,6-диоксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты под действием малоната натрия в толуоле превращается в диэтиловый эфир 7,7-диметил-2-оксо-1,8-диоксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты, который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

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

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

равление разрыва противоположно направлению реакции при декарбоксилировании [2].

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



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

#### Рентгеновская экспериментальная часть

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

Кристаллы моноклинные,  $a = 8,861(1)$ ,  $b = 17,150(2)$ ,  $c = 11,694(1)$  Å,  $\beta = 107,0(1)^\circ$ ,  $v = 1700,0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $z = 4$ ,  $d_{\text{выч.}} = 1,289$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P2_1/n$ .

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

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

#### Обсуждение результатов

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

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

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

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

Таблица 1

Координаты атомов ( $\times 10^4$ , для атомов H —  $\times 10^3$ ) и их эквивалентные изотропные температурные параметры  $B_{экв}$  (Å<sup>2</sup>)

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

Карбэтоксизаместители имеют обычную [3] трансoidную конформацию относительно связи C(=O)—O (торсионные углы C2C11012C13—174,2(3)° и C3C15016C17—174,5(3)°) и повернуты таким образом, что их карбонильные группы имеют антиориентацию (расстояния атомов O11 и O15 от средней плоскости цикла—1,588(3) Å и 1,754(3) Å, торсионные углы C3C2C11011 12,8(2)° C2C3C15015 7,1(3)°). Положение атомов C14 и C18 концевых Me-групп приблизительно соответствуют антиклинальной (-ac) конформации относительно связей C13-C12 и C17-O16 (торсионные углы C11012C13C14 91,3(3)°, C15016C17C18 82,4(3)°, рис. 2).

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

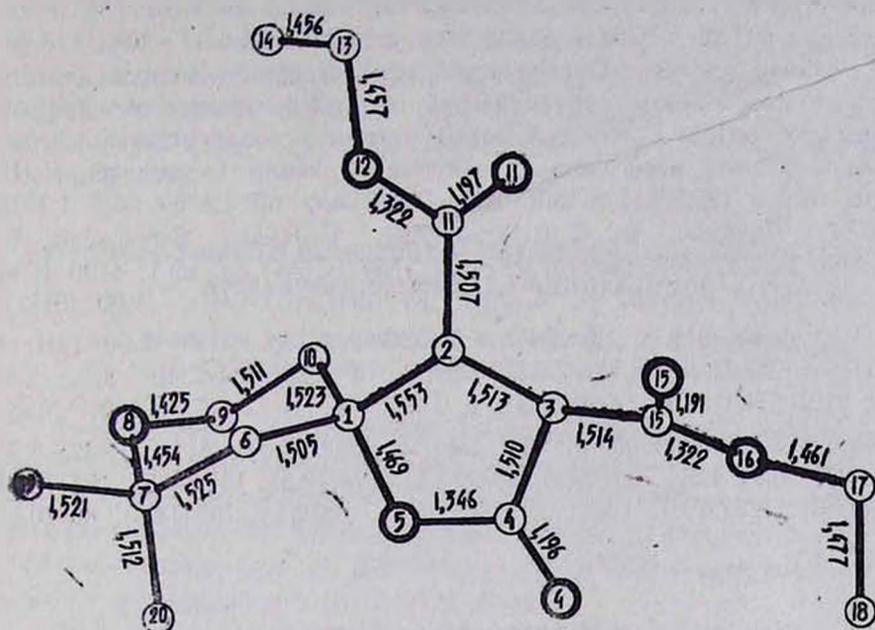


Рис. 1. Строение молекулы с указанием номера ии атомов и длии связей  $\sigma = 0.003 \pm 0,06 \text{ \AA}$ . Жирны. и кружками показаны атомы кислорода.

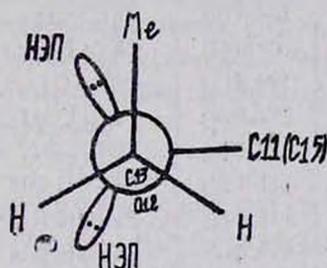


Рис. 2 Ньютоновская проекция вдоль связи  $\text{C13}-\text{O12}$  ( $\text{C17}-\text{O16}$ ).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Varian T-60» в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ТМС, масс-спектры—на спектрометре «МХ-1303» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эВ, ТСХ—на пластинках «Silufol UV-254», элюент—хлороформ-ацетон (9,5 : 0,5); проявитель—пары йода.

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

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

Таблица 2

Валентные углы  $\omega$  (град)

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

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

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

**7,7-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՕՔՍՈ-1,8-ԴԻՕՔՍԱՍՊԻՐՈ/4,5/ԴԵԿԱՆ-3,4-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹՔՎԻ  
 ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ**

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

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

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

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

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

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

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

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

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Енгоян А. П., Вартамян С. А. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1947.
2. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
3. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
4. Schweizer W. B., Dunits Y. D. — Helv. Chim. Acta., 1982, v. 65, f. 5, p. 1547.
5. Bocelli G., Greuter-Loustalot M. H. — Acta Cryst., 1981, v. B37, № 11, p. 2106.
6. Harlow R. I., Simonsen S. H. — Acta Cryst., 1976, v. B32, № 12, p. 2157.
7. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpan A. G., Taylor R. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1987, p. s1.
8. Вартамян С. А., Куроян Р. А., Минасян С. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 2, с. 173.

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

УДК 547.473.2+547.789.1

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

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

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

Поступило 28 III 1990

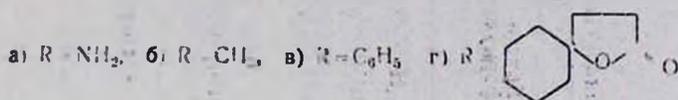
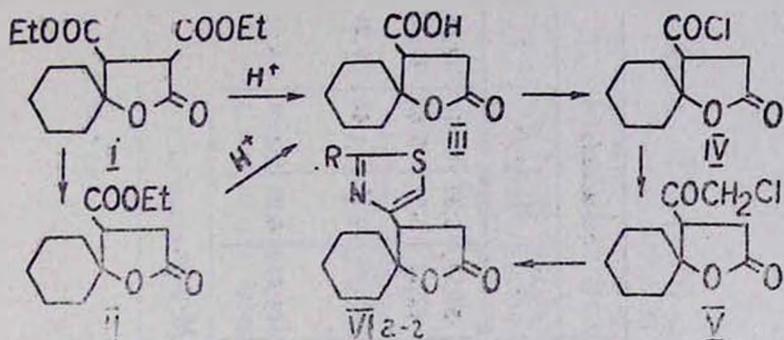
Разработан удобный метод дезтоксикарбонилирования диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3,4-дикарбоновой кислоты в этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой кислоты. Установлено, что кислотный гидролиз как диэфира, так и моноэфира приводит к одной и той же 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-4-карбоновой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

Табл. 2, библи. ссылок 5.

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

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

эфира I происходит и декарбоксилирование с образованием 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (III), которая в аналогичных условиях образуется и при гидролизе моноэфира II.



В продолжение работ [2—5] по синтезу и изучению неконденсированных тиазолов на основе кислоты III синтезированы хлорангидрид IV, хлорметилкетон V. После конденсации последнего с тиомочевинной и некоторыми тиоамидами выделены тиазолы VIa-г, структура которых доказана методами ИК, ЯМР и масс-спектрометрии (табл. 1, 2).

### Экспериментальная часть

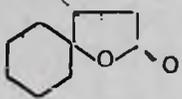
ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ТМС, масс-спектры—на «MX-1320» с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

**Этиловый эфир 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (II).** Смесь 60,5 г (0,2 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) [1], 20,5 г (0,35 моля) хлористого натрия, 11 мл воды и 250 мл диметилсульфоксида кипятят 5 ч. При пониженном давлении отгоняют ДМСО, остаток экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и перегоняют в вакууме. Получают 31,8 г (75%) II [1].

**2-Оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновая кислота (III).** а) Смесь 29,8 г (0,1 моля) диэтилового эфира 2-оксо-1-оксаспиро-[4,5]декан-3,4-дикарбоновой кислоты (I) и 74 мл соляной кислоты кипятят 5 ч. Охлаждают, образовавшиеся кристаллы фильтруют и промывают небольшими порциями эфира. Выход 12 г (70%), т. пл. 190° (вода). Найдено, %: С 60,58; Н 6,71. С<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 60,60; Н 7,07. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1735 (С=О кисл.), 1760 (С=О лакт.), 3100—3200 (ОН). ПМР спектр (СДCl<sub>2</sub>), δ, м. д.: 1,30—1,96 (10H, м, 6, 7, 8, 9, 10—CH<sub>2</sub>); 2,40—3,30 (3H, м, 3—CH<sub>2</sub> и 4—CH).

Таблица 1

## 2-Сксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксапиро[4,5]деканы (VIa-г)

| Соедине-<br>ние | R   | Выход, % | Т. пл., °C<br>(раствор)    | R <sub>f</sub> * | Найдено, % |      |       |       | Брутто-<br>формула  | Вычислено, % |      |       |       |
|-----------------|---|----------|----------------------------|------------------|------------|------|-------|-------|---|--------------|------|-------|-------|
|                 |   |          |                            |                  | C          | H    | N     | S     |   | C            | H    | N     | S     |
| VIa             | NH <sub>2</sub>   | 93       | 148 (бензол)               | 0,4*             | 57,33      | 6,72 | 16,38 | 13,02 | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | 57,13        | 6,39 | 11,10 | 12,68 |
| VIб             | CH <sub>3</sub>   | 91       | 97 (эфир +<br>гексан, 1:1) | 0,64**           | 61,98      | 6,65 | 6,06  | 12,29 | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S               | 62,13        | 6,81 | 5,57  | 12,73 |
| VIв             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | 85       | 165 (бензол)               | 0,71***          | 68,60      | 7,21 | 5,24  | 10,50 | C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> S               | 68,99        | 6,11 | 4,47  | 10,21 |
| VIг             |  | 67       | 189 (этанол)               | 0,78****         | 64,91      | 6,86 | 3,90  | 8,26  | C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> S               | 64,71        | 6,98 | 3,59  | 8,21  |

\* Хлороформ - ацетон, 8:2; \*\* хлороформ - ацетон, 9,5:0,5; \*\*\* хлороформ - ацетон, 9,75:0,25;  
\*\*\*\* хлороформ - ацетон, 8:2.

Таблица 2

## Спектры 2-оксо-4-(2'-замещенных тиазол-1') или -1-оксаспиро 4,5/деканов (VIa-г)

| Соединение | ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$                                 | ПМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ), $\delta$ , м. д.  | Масс-спектр. $m/z$ (интен., %)  |
|------------|---|---|---|
| VIa        | 1530 (тиазол);<br>1750 (C=O лакт.);<br>3280, 3370 ( $\text{NH}_2$ ) | 0,8 - 1,9 (10H, м 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,66 - 2,90 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,25 (1H, дхд, 4-CH); 5,66 (2H, с, $\text{NH}_2$ ); 6,13 (1H, с, C=CH) | 252 (15), 209 (2), 193 (2), 151 (72), 126 (100), 91 (4), 84 (8), 78 (7), 58 (4)   |
| VIб        | 1525 (тиазол);<br>1760 (C=O лакт.)                                  | 0,8-2,00 (10H, м, 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,70 (3H, с, $\text{CH}_3$ ); 2,70-3,20 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,50 (1H, дхд, 4-CH), 6,58 (1H, с, C=CH)   | 251 (2,2), 203 (3,2), 193 (2,1), 153 (100), 125 (76,5), 99 (2,2), 87 (2,5), 61 (10,6)   |
| VIв        | 1525 (тиазол);<br>1770 (C=O лакт.);<br>1670 (C=C аром.)             | 0,81 - 2,15 (10H, м, 6,7,8,9,10- $\text{CH}_2$ ); 2,65 - 3,23 (2H, м, 3- $\text{CH}_2$ ); 3,63 (1H, дхд 4-CH); 7,05 (1H, с, C=CH); 7,25 - 8,15 (5H, м, аром.) | 315 (23,2), 289 (7,2), 269 (5,4), 254 (35,7), 215 (100), 200 (5,3), 187 (94,5), 84 (35,7), 78 (7,2), 121 (5,3), 58 (17,8), 104 (55,5) |
| VIг        | 1,30 (тиазол);<br>1770 (C=O лакт.)                                  | 0,8-2,1 (10H, м, 6,6",7,7",8,8",9,9",10,10"- $\text{CH}_2$ ); 2,6-4,0 (6H, м, 3,3"- $\text{CH}_2$ , 4,4"-CH); 7,05 (1H, с, =CH)                               | 38 (3,5), 330 (2,2), 291 (77,7), 263 (4,4), 221 (2,251), 204 (4,40), 165 (100), 137 (82,2), 125 (2,2), 84 (7,7), 76 (5,6), 67 (5,5)   |

б) Аналогично из 22,6 г (0,1 моля) сложного эфира II и 70 мл соляной кислоты получают 19,4 г (90%) III, т. пл. 190°.

*Хлорангидрид 2-оксо-1-оксаспиро[4,5]декан-4-карбоновой кислоты (IV)*. Суспензию 19,8 г (0,1 моля) кислоты IV в 200 мл абс. бензола и 17,8 г (0,15 моля) хлористого тионила кипятят 5 ч. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила при пониженном давлении, к остатку добавляют 70 мл абс. бензола и отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 18,5 г (93,5%), т. кип. 138—171°/3 мм. ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 1,13—2,35 (с.н, м, 6, 7, 8, 9, 10—CH<sub>2</sub>), 2,76—3,13 (2H, м, 3—CH<sub>2</sub>); 3,60 (1H, длд, 4—CH).

*2-Оксо-4-хлорацетил-1-оксаспиро[4,5]декан (V)*. К эфирному раствору diazometана, полученному из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевины, при охлаждении до -5° и перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 22,05 г (0,1 моля) хлорангидрида IV в 100 мл абс. эфира. Перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Смесь охлаждают до -5° и по каплям прибавляют 100 мл конц. соляной кислоты, после прикапывания смесь нагревают 1 ч. Эфирный слой отделяют, водный нейтрализуют углекислым калием, экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты трижды промывают водой и сушат безводным хлористым кальцием. После отгонки растворителя образовавшиеся кристаллы промывают небольшим количеством эфира. Выход 20 г (86,9%), т. пл. 130—132° (этанол). R<sub>f</sub> 0,73 (хлороформ-ацетон, 8:2). Найдено, %: С 56,90; Н 6,96; Cl 15,04. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl. Вычислено, %: С 57,27; Н 6,55; Cl 15,36. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1725 (C=O кетон.), 1750 (C=O лакт.). ПМР спектр (CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д.: 0,80—2,00 (10H, м, 6,7,8,9,10—CH<sub>2</sub>); 2,4—3,8 (3H, м, 3—CH<sub>2</sub> и 4—CH); 4,15 (2H, с, -CH<sub>2</sub>CO).

*2-Оксо-4-(2'-замещенные тиазол-4'-ил)-1-оксаспиро[4,5]декан (VIa-г)*. Смесь 0,02 моля тиоамида или тиомочевины, 0,02 моля V и 50 мл этилового спирта кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Спирт отгоняют, полученную массу дважды промывают эфиром по 50 мл и обрабатывают 20% раствором углекислого калия. Выпавшие кристаллы тиазола фильтруют или экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают. Выходы и константы тиазолов VIa-г приведены в табл. 1 и 2.

### 2-ՕՔՍՈ-1-ՕՔՍԱՍԳԻՐՈ/4,5/ԴԵԿԱՆ-4-ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՎԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԵՐԸ

Թ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Մշակված է 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի դի-էթիլէսթերից դեէթօքսիկարբոնիլացմամբ 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի ստացման մատչելի եղանակ, Հաստատված է, որ խնչպես դի-, այնպես էլ մոնոէսթերի թթվային հիդրոլիզը բերում է միևնույն 2-օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]դեկան-4-կարբոնաթթվի առաջացման, Վերջինիս ընդհանրահիդրի-դի հիման վրա սինթեզված են համապատասխան ընդմեթիլկետոն և որոշ թիազոլներ:

# SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-OXO-1-OXASPIRO/4,5/DECAN-4-CARBOXYLIC ACID

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSIAN and N. P. GRIGORIAN

A convenient method for the preparation of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5-/decan-4-carboxylic acid has been elaborated by decarboxylation of diethyl ester of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-3,4-dicarboxylic acid.

It has been established that the acidic hydrolysis of both the diester and the monoester results in the formation of the same 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-4-carboxylic acid. Starting from the acid chloride of the latter the corresponding chloromethylketone and some thiazoles have been synthesized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Александян М. С., Карапетян А. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
2. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Авакимян Д. А., Оганян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 597.
3. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Партев Д. З. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 603.
4. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Сафразбекян Р. Р., Партев Д. З. — Хим.-фарм. ж., 1982, т. 16, № 8, с. 493.
5. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 610.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 163—169 (1991 г.)*

УДК 547.267.3+547.281+547.288.2

## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -МЕТИЛ-N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,  
Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина бутадиеном в среде ТГФ в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в этих условиях реакция протекает в основном с образованием продуктов 3+2 циклоприсоединения. Идентифицированы также продукты реакций алкилирования по Михаэлю и конденсации.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

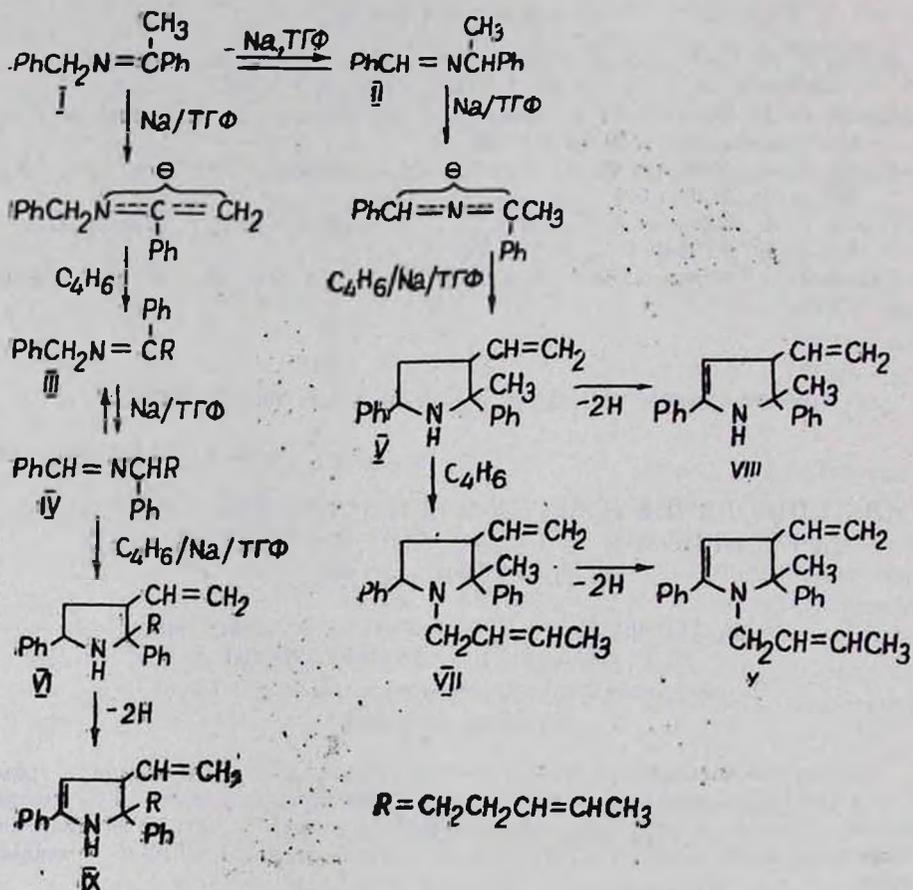
Ранее нами было установлено, что при взаимодействии  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина (I) и других N-бензилкетиминов со стиролом и изопреном основным направлением реакции является анионное 3+2 циклоприсоединение с образованием производных пирролидина [1—3].

При алкилировании N-бензилалидиминов бутадиеном было обнаружено, что наряду с производными пирролидина образуются также производные пирролина и пиррола [4, 5].

В связи с этим представляло интерес изучение реакции 3+2 циклоприсоединения бутадиена и N-бензилкетиминов, т. к. присутствие двух заместителей в положении 2 молекулы образующегося пирролидина исключает образование пиррольного цикла. Для опытов использовали имин I, полученный конденсацией бензиламина и ацетона.

Поскольку для алкилирования N-бензилалдиминов бутадиеном оптимальной является система Na—ТГФ [4], мы использовали эту систему и для алкилирования имина I.

Установлено, что при взаимодействии имина I с бутадиеном образуется смесь продуктов имин-иминной изомеризации, 3+2 циклоприсоединения, алкилирования по Михаэлю и др. реакций (схема 1, табл. 1).



Основным продуктом реакции является пирролидин V. Его строение установлено по ИК, ПМР, масс-спектрам, данные по выходам и физико-химические константы приведены в табл. 1, 2. Образующийся продукт V в условиях реакции частично дегидрируется с образованием производного пирролина VIII и подвергается N-алкилированию в продукт VII.

Образование пирролинов VIII и X доказано дегидрированием соединений V и VII на палладиевом катализаторе. Продукты дегидрирования пирролидинов V и VII хромато-масс-спектрометрически являются идентичными соединениям VII и X.

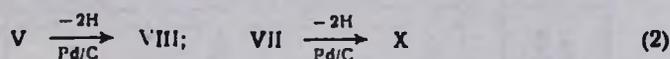


Таблица I

Продукты реакции  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина с бутадиеном в ТГФ в присутствии натрия (40–45°, 2 ч)

| Исходный имин | Соотношение имин : бутадиен | Конверсия, % | Выходы продуктов реакции, мол. % |     |    |    |    |     |      |    |   | Смоли и др. продукты |
|---------------|-----------------------------|--------------|----------------------------------|-----|----|----|----|-----|------|----|---|----------------------|
|               |                             |              | изомерный имин                   | III | IV | V  | VI | VII | VIII | IX | X |                      |
| I             | 1:1                         | 96           | 14                               | 2   | 3  | 44 | 7  | 9   | 8    | 2  | 3 | 4                    |
| I             | 1:2                         | 99           | 3                                | 2   | 4  | 25 | 6  | 38  | 2    | 2  | 7 | 10                   |
| II            | 1:1                         | 87           | 2                                | 2   | 3  | 47 | 3  | 6   | 15   | 2  | 4 | 3                    |

Таким образом, дегидрирование пирролидинов V–VII в условиях алкилирования бутадиеном имина I приводит исключительно к производным пирролина VIII–X. Пирролы в этих условиях не образуются по причине невозможности ароматизации молекулы из-за наличия двух заместителей в положении 2 гетероцикла.

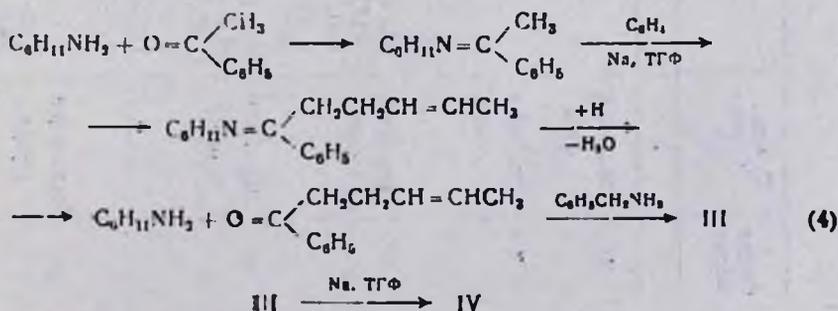
Отметим, что в реакцию 3+2 циклоприсоединения может вступать не только имин I, но и его прототропный изомер II.

Азотетин I в условиях эксперимента подвергается также  $\alpha$ -C-алкилированию по метильной группе с образованием смеси продуктов, из которых основными являются азадиены III и IV в соотношении 1:2. Структура продуктов III и IV установлена по их ИК и масс-спектрам и по их взаимной изомеризации.



Азадиены III и IV в условиях реакции подвергаются дальнейшему алкилированию с образованием гетероциклов VI и IX, что дополнительно подтверждено отдельным опытом. Дегидрированием индивидуально полученного пирролидина VI на палладиевом катализаторе также получен пирролин IX.

Определение физико-химических констант азадиенов III и IV было затруднительно из-за невозможности их выделения перегонкой. Поэтому был осуществлен их встречный синтез по схеме 4 [4]:



Физико-химические константы и данные элементного анализа продуктов реакции

Таблица 2

| Соединение | Т. кип.,<br>°С/мм,<br>п <sub>D</sub> <sup>20</sup> | Спектр ПМР, $\delta$ , м, д.   | Масс-спектры, т/е   | Найдено,<br>%               | Брутто-<br>формула                | Вычислено,<br>%             |
|------------|--|--|---|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1          | 2  | 3  | 4   | 5                           | 6                                 | 7                           |
| III        | 170—173/6<br>1,5680                                |  | M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 186 (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )<br>194, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> 172   | C 86,69<br>H 7,98<br>N 5,32 | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N | C 86,43<br>H 7,88<br>N 5,69 |
| IV         | 177—180/6<br>1,5692                                |  | M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 186, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 194   | C 86,69<br>H 7,98<br>N 5,32 | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N | C 86,38<br>H 7,79<br>N 5,83 |
| V          | 180—184/6<br>1,5695                                | 7,1 с (10H, аром.); 5,6—5,9 м (1H,<br>—CH=); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 4,3 уш. с.<br>(1H, NH); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> );<br>2,0—2,3 м (1H, CH)  | M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 186,<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 119,<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77   | C 86,69<br>H 7,98<br>N 5,32 | C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N | C 86,25<br>H 7,82<br>N 5,93 |
| VI         | 205—207/6<br>1,5895                                | 7,1 с (10H, аром.); 4,3 уш. с (1H, NH);<br>5,6—5,9 м (3H, =CH—); 4,8—д (2H,<br>CH <sub>2</sub> ); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> );<br>1,4—1,7 м (4H, CH <sub>2</sub> ); 2,0—2,2 кв (2H,<br>CH <sub>2</sub> CH—); 2,0—2,3 м (1H, CHCH=);<br>1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> )     | M 317 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 248, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup><br>240 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )) <sup>+</sup> 119, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH—N) <sup>+</sup><br>104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77                | C 87,06<br>H 8,52<br>N 4,42 | C <sub>22</sub> H <sub>27</sub>   | C 87,02<br>H 8,35<br>N 4,63 |
| VII        | 213—215/6<br>1,5910                                | 7,1 с (10H, аром.); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> );<br>5,6—5,9 м (3H, =CH—); 3,2—3,4 д<br>(2H, CH <sub>2</sub> N); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> );<br>2,0—2,3 м (1H, CHC—); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> )<br>1,4—1,6 т (2H, CH <sub>2</sub> ); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> ) | M 317 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 240, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup><br>262, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 119,<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77 | C 87,06<br>H 8,52<br>N 4,42 | C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N | C 86,92<br>H 8,43<br>N 4,65 |

| 1    | 2                   | 3   |
|------|---------------------|---|
| VIII | 198-200/6<br>1,5736 | 7,1 с (10H, аром.); 4,55 уш. с. (1H, NH); 5,6-6,6 м (2H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 2,3-2,6 т (1H, CHCH=); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> )   |
| IX   | 220-223/6<br>1,5952 | 7,1 с (10H, аром.); 4,55 уш. с. (1H, NH); 5,5-6,6 м (4H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 2,3-2,6 т (1H, CHC=), 2,0-2,2 кв. (CH <sub>2</sub> C=); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> ); 1,4-1,7 м (4H, CH <sub>2</sub> ) |
| X    | 216-218/6<br>1,5990 | 7,1 с (10H, аром.); 5,5-5,6 м (4H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 3,2-3,4 д (2H, CH <sub>2</sub> N); 2,3-2,6 т (1H, CHC=); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> ); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> )                         |

Продолжение таблицы 2

| 4   | 5                           | 6                                 | 7                           |
|---|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| M 261 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>+</sup> 184,<br>(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH=N)<br>104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77   | C 67,35<br>H 7,28<br>N 5,36 | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N | C 87,21<br>H 7,31<br>N 5,48 |
| M 315 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 238, (M-C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ) <sup>+</sup><br>246, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117,<br>(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> -CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77             | C 87,62<br>H 7,94<br>N 4,44 | C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N | C 87,20<br>H 7,83<br>N 4,97 |
| M 315 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 184, (M-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup><br>260, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117,<br>(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77 | C 87,62<br>H 7,94<br>N 4,44 | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N | C 87,31<br>H 7,78<br>N 4,91 |

Хромато-масс-спектрометрически подтверждена идентичность соединений III и IV соответствующим продуктам алкилирования иминов I и II бутадиеном.

Таким образом, наличие февильной группы в  $\alpha$ -положении карбонильной части азометина не меняет общей закономерности алкилирования алкилиденбензиламинов бутадиеном.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксанового эластомера S-30 на хромосорбе—W, размеры колонки 200 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «GC/MS Hewlett-Packard 5980»). ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14».

I. *Взаимодействие ими́на I с бутадие́ном.* В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, через который осуществляется отвод непрореагировавшего бутадие́на в охлажденный змеевик, трубкой для подачи бутадие́на, помещали 26,3 г (0,1 моля) ими́на I, 25 мл ТГФ, 0,1г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» (для ингибирования полимеризации бутадие́на). В реакционную смесь подавали газообразный бутадие́н, испаряющийся при нагревании, 5,4 г (0,1 моля) жидкого (—60°) бутадие́на. После подачи бутадие́на реакционную смесь продолжали перемешивать в течение 1 ч. После удаления растворителя дробной перегонкой при 180—184°/5 мм получали продукт V (табл. 1). Выходы остальных продуктов реакции определяли хроматографически и хромато-масс-спектрометрически методом внутренней стандартизации (табл. 1).

I. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина I.* После взаимодействия 41,8 г (0,2 моля) I с 10,8 г (0,2 моля) бутадие́на перегонкой отделяли ТГФ и реакционную смесь нагревали с 290 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90°, оставляли на ночь, экстрагировали эфиром.

Хромато-масс-спектрометрически в органическом слое идентифицировали ацетофенон (11,3 мол. %), бензальдегид (4,0 мол. %) и 1-фенилгексен-4-ол (0,9 мол. %). Подщелочением кислого слоя и экстрагированием эфиром, перегонкой получено: 2,6 г (11,3 мол. %) бензиламина (т. кип. 75°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5439), 0,9 г (4,0 мол. %)  $\alpha$ -метилбензиламина (т. кип. 85°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5495), 3,7 г (2,1 мол. %) 1-фенилгексен-4-иламина (т. кип. 135—137°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5640), 22 г (52,0 мол. %) продукта V и смесь продуктов VI—X, анализ которой выполнен аналогично п. I.

III. *Взаимодействие ими́на II с бутадие́ном* выполняли аналогично п. I, II. Данные приведены в табл. 1, 2.

IV. *Взаимодействие ими́на III с бутадие́ном.* Встречный синтез азадие́на III выполнен аналогично [4]. В смесь 26,3 г (0,1 моля) III, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» пода-

вали 5,4 г (0,1 моля) бутадиена. Получили 19,9 г (63%) соединения VI, 1,6 г (5%) IX.

V. *Взаимодействие соединения V с бутадиеном.* В смесь 19,7 г (0,075 моля) V, 13 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия, 0,1 г неозона «Д» подавали 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Получили 13,7 г (57,8%) продукта VI (табл. 2).

VI. *Дегидрирование соединения V.* 13,2 г (0,05 моля) соединения V нагревали 5 ч при 250° в присутствии катализатора палладия на животном угле (5 вес. % от V, 0,7 г). Перегонкой получили 6,3 г (48%) продукта VIII.

VII. *Дегидрирование продуктов VI и VII.* Опыты проводили аналогично п. VI. Получили соответственно 8,2 г (52%) продукта IX и 7,2 г (45,3%) продукта X.

VIII. *Взаимодействие 1-фенилгексен-4-она с бензиламином.* К 16,05 г (0,15 моля) бензиламина при перемешивании в течение 0,5 ч медленно прикапывали 26,1 г (0,15 моля) 1-фенилгексен-4-она. Смесь перемешивали еще 15 мин, добавляли едкое кали и оставляли до четкого разделения смеси на два слоя. Органический слой оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким калием. Перегонкой получено 26,0 г (62%) продукта III.

IX. *Взаимодействие бензальдегида с 1-фенилгексен-4-иламином.* Аналогично п. VIII из 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида и 17,5 г (0,1 моля) 1-фенилгексен-4-иламина получили 16,0 г (57%) продукта IV.

### L-ՄԵՏԻԼ-N-ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԿԱՏԱԼԻՅԵԿ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՏԻԱՆ, Հ. Ս. ԿԱԶԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵԶԻԱՆ և  
Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է L-մետիլ-N-բենզիլիդենբենզիլամինի ալկիլումը բուտադիենով տետրահիդրոֆուրանում կատալիտիկ քանակության նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ պայմաններում ռեակցիան հիմնականում ընթանում է 3+2 ցիկլոմիացությունների առաջացմամբ: Իդենտիֆիկացվել են նաև ըստ Միխաելի ռեակցիայի ալկիլացված իմինների և կոնդենսացիայի արգասիքները:

### ALKYLATION OF $\alpha$ -METHYL-N-BENZYLIDENEBENZYLAMINE BY BUTADIENE IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF SODIUM

A. N. GEOLETSIAN, H. Ts. KAZARIAN, E. A. GRIGORIAN,  
N. G. NONEZIAN and G. T. MARTIROSIAN

The title reaction in THF medium has been studied. It has been shown that under those conditions the reaction proceeds mainly as 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of the corresponding product. The products of Michael reaction as well as those of the condensation reaction have also been separated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 316
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 39, № 12, с. 979.
4. Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Казарян А. Ц., Геолециян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 170—173 (1991 г.)*

УДК 547.415

### СИНТЕЗ 1-ДИАЛКИЛАМИНО-3-ХЛОР-5-АЛКИЛОКСИ-2-ПЕНТЕНОВ

А. В. БАБАХАНЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

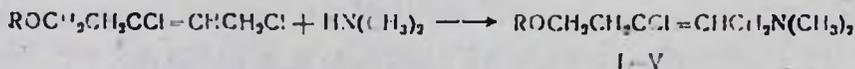
Поступило 25 X 1990

Взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов со вторичными аминами синтезированы соответствующие аминоэферы, содержащие гидрофобный радикал. Показана возможность синтеза указанных аминоэфиров исходя из соответствующего спирта, параформа, хлористого цинка, хлоропрена и вторичного амина без выделения и очистки промежуточно образующихся продуктов.

Табл. 2, библиографических ссылок 11.

1,3-Дихлор-5-алкилокси-2-пентены, содержащие аллильный атом хлора, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения [1—6], в частности, при их взаимодействии со вторичными аминами получают соответствующие третичные аминоэферы. Ранее нами был предложен удобный способ синтеза 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов (алкил  $C_6—C_{10}$ ) [7], представляющих практический интерес для получения поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами [8, 9].

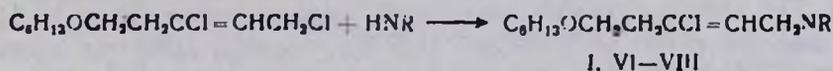
С целью получения аминоэфиров, содержащих гидрофобный радикал, взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов с диметиламином синтезированы соответствующие 1-диметиламино-3-хлор-5-алкилокси-2-пентены (I—V) (табл. 1).



R — I.  $C_6H_{13}$ . II.  $C_7H_{15}$ . III.  $C_8H_{17}$ . IV.  $C_9H_{19}$ . V.  $C_{10}H_{21}$ .

На примере 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена нами предлагается упрощенный метод синтеза третичных аминоэфиров. Взаимодействием 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами общепринятым методом (способ А)

синтезированы с выходами 58—78% соответствующие третичные аминоэфир I, VI—VIII (табл. 2):

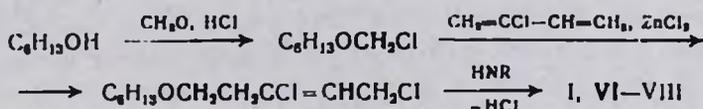


R = I. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, VI. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, VII. (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, VIII. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O.

Таблица 1

| ROCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                                 |          |                    |                              |                              |            |       |              |       |
|--|---------------------------------|----------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|--------------|-------|
| Соединение   | R                               | Выход, % | Т. кип., °C/1,5 мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |       | Вычислено, % |       |
|  |                                 |          |                    |                              |                              | N          | Cl    | N            | Cl    |
| II   | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | 57       | 103—104            | 1,4539                       | 0,9279                       | 5,11       | 13,71 | 5,35         | 13,54 |
| III  | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 56       | 116—117            | 1,4530                       | 0,9267                       | 4,98       | 12,86 | 5,08         | 12,85 |
| IV   | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>  | 57       | 123—124            | 1,4521                       | 0,9236                       | 4,74       | 11,92 | 4,83         | 12,23 |
| V  | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> | 55       | 135—137            | 1,4510                       | 0,9181                       | 4,60       | 11,65 | 4,61         | 11,67 |

Нами установлена возможность синтеза аминоэфиров I, VI—VIII исходя из гексилового спирта, параформа, хлористого цинка, хлоропрена и соответствующего амина без выделения и очистки промежуточно образующихся продуктов (α-хлорметилгексилового эфира, 1,3-дихлор-5-гексидокси-2-пентена).



Выходы аминоэфиров, полученных указанным методом (способ Б), составляют 50—66% (в расчете на хлоропрен). Структуры полученных соединений подтверждены данными ИК и ПМР спектров, чистота контролировалась ГЖХ.

Таблица 2

| C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CCl=CHCH <sub>2</sub> NR |   |          |    |                  |                              |                              |            |       |              |       |
|--|---|----------|----|------------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------|--------------|-------|
| Соединение   | R   | Выход, % |    | Т. кип., °C/1 мм | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Найдено, % |       | Вычислено, % |       |
|  |   | A        | B  |                  |                              |                              | N          | Cl    | N            | Cl    |
| I  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | 58       | 50 | 95—96            | 1,4548                       | 0,9381                       | 5,66       | 14,24 | 5,65         | 14,31 |
| VI   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 72       | 63 | 104—105          | 1,4541                       | 0,9356                       | 5,20       | 12,96 | 5,08         | 12,85 |
| VII  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>               | 78       | 66 | 137—138          | 1,4770                       | 0,9710                       | 5,11       | 12,52 | 4,87         | 12,32 |
| VIII   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O             | 76       | 65 | 135—138          | 1,4751                       | 1,0116                       | 5,15       | 12,14 | 4,83         | 12,23 |

### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографах «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности, колонка—силиконовое масло на целите

545, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин,  $l = 3$  м и «ЛХМ-72» с колонкой, заполненной хроматоном-N (0,160—0,200 мм), пропитанным 10% SE-30, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин,  $l = 2$  м. ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС, растворитель СДС<sub>2</sub>.

*1-Диалкиламино-3-хлор-5-гексилокси-2-пентены (I—VIII). Способ А.* К 0,1 моля 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентена при охлаждении ледяной водой прибавляли порциями 0,2 моля соответствующего вторичного амина (диметиламин использовали в виде 33% водного раствора). После достижения комнатной температуры реакционную смесь перемешивали 6—8 ч, затем подкислили разбавленной соляной кислотой. Солянокислый слой промыли эфиром и подщелочением выделили амин, который экстрагировали эфиром. Эфирный слой высушили сернокислым магнием и после отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Выходы и константы синтезированных аминоксифоров I—VIII приведены в табл. 1, 2.

*Способ Б.* К  $\alpha$ -хлорметилгексилловому эфиру, полученному из 12,2 г (0,12 моля) гексилового спирта и 3,6 г (0,12 моля) параформа, после отделения от кислого водного слоя и высушивания с помощью хлористого кальция без его предварительной очистки и перегонки прибавили 0,3 г сухого хлористого цинка и при перемешивании прикапывали 8,9 г (0,1 моля) стабилизированного гидрохиноном 2-хлор-1,3-бутадиена, поддерживая температуру реакционной смеси 33—35°. Смесь нагревали 2 ч. при той же температуре. При охлаждении ледяной водой к содержимому колбы при перемешивании прибавили по каплям 0,3 моля соответствующего вторичного амина (диметиламин использовали в виде 33% водного раствора). После обработки вышеописанным методом (способ А) с выходами 50—66% (в расчете на хлоропрен) получили соответствующие аминоксифоры I, VI—VIII. ИК спектр (I),  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1660 (C=C—CH), 1120 (C—O—C). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 5,7 т (1H, =CH), 3,5 м (4H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3,1 д (2H, CH<sub>2</sub>N), 2,6 т (2H, CH<sub>2</sub>Cl), 2,2 с (6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,4 м (8H, 4CH<sub>2</sub>), 1,0 т (3H, CH<sub>3</sub>).

### 1-ԴԻԱԿԻԼԻԱՄԻՆՈ-3-ՔԼՈՐ-5-ԱԼԿԻԼՕՔՍԻ-2-ՊԵՆՏԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԲԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ե Վ. Զ. ԲԱՐԱՅԱՆ

*1,3-Դիքլոր-5-ալկիլօքսի-2-պենտենների և երկրորդային ամինների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են հիդրոֆոր շղթա պարունակող համապատասխան ամինոեթերներ: Ցույց է տրված նշված ամինոեթերների սինթեզի հնարավորությունը՝ ելնելով համապատասխան սպիրտից, պարաֆորմից, ցինկի քլորիդից, քլորոպրենից և երկրորդային ամինից առանց գոյացող միջանկյալ արգասիքների անջատման և մաքրման:*

# SYNTHESIS OF 1-DIALKYLAMINO-3-CHLORO-5-ALKYLOXI-2-PENTENES

A. V. BABAKHANIAN and V. H. BABYAN

The aminoesters containing hydrophobic group have been synthesized by the reaction of 1,3-dichloro-5-alkyloxy-2-pentenes with secondary amines. The possibility of preparation of the aminoethers starting from chloroprene, zinc chloride, paraformaldehyde and the corresponding alcohol without any need for separation and purification of the intermediate products has been shown.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1957, т. 10, № 3, с. 195.
2. Вовси Б. А., Петров А. А. — ЖОХ, 1958, т. 28, № 6, с. 1426.
3. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1958, т. 11, № 3, с. 177.
4. Вартанян С. А., Геворкян Ш. А., Дангян Ф. В. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, № 1, с. 63.
5. Вартанян С. А., Тосунян А. О. — Усп. хим., 1965, т. 34, № 4, с. 618.
6. Тосунян А. О. — Исследования в области простых аминоэфиров алифатического, алициклического, ароматического и гетероциклического рядов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, 1978.
7. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
8. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клин. мед. АН АрмССР, 1988, т. 28, № 1, с. 96.
9. Оганесян Г. П., Гимоян К. Г., Тагмазян К. Ц. — Межвуз. сб. науч. трудов, химия и хим. технология, Ереван, 1987, в. 4, с. 31.
10. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н. — ЖПХ, 1943, т. 16, № 1—2, с. 36.
11. Комков И. П., Панкратов В. А. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1858.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 173—177 (1991 г.)*

УДК 547.415

## СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛЛИЛ-, 1,3-ДИ(2-МЕТИЛ-2-ПРОПЕНИЛ)-5-(2-ГИДРОКСИ-3, ДИАЛКИЛАМИНОПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТОВ

М. А. ЧАКРЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и М. Л. ЕРИЦЯН

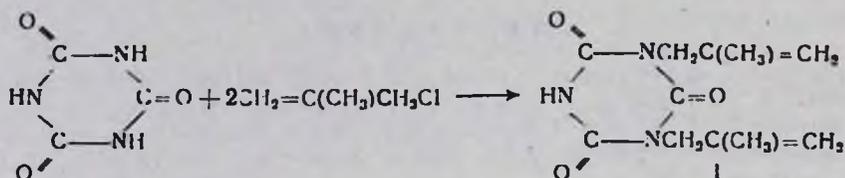
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 2 XI 1990

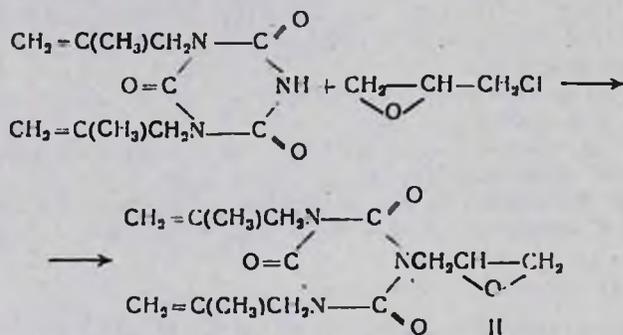
Действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов на 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианураты (продукты взаимодействия 1,3-дизамещенных изоциануратов с эпихлоргидрином) синтезированы соответствующие 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоцианураты. Показана возможность синтеза целевых продуктов взаимодействия 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоциануратов с 1-N-диалкил-2,3-эпоксипропанами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

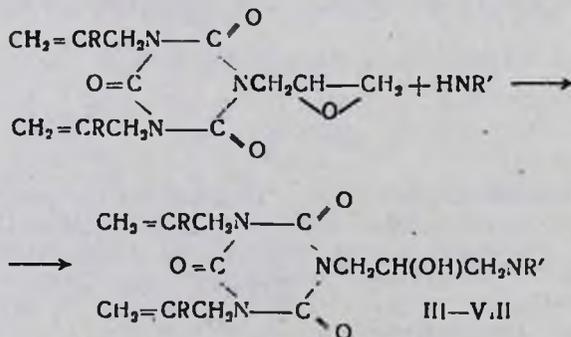
Ненасыщенные производные *симм*-триазина, в зависимости от строения заместителей *симм*-триазинового цикла, представляют практический интерес в качестве мономеров, а также высокопродуктивных модифицирующих добавок [1]. Несомненно, введение в *симм*-триазиновый цикл аминокспиртовой группы обеспечит получение веществ с различными полезными свойствами. С этой целью нами осуществлен синтез 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоциануратов. В качестве исходных продуктов использованы 1,3-диаллил- и 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоцианураты. Последний получен взаимодействием циануровой кислоты с 1-хлор-2-метил-2-пропеном в водном растворе едкого натра.



Взаимодействием соединения I с эпихлоргидрином синтезирован 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианурат.

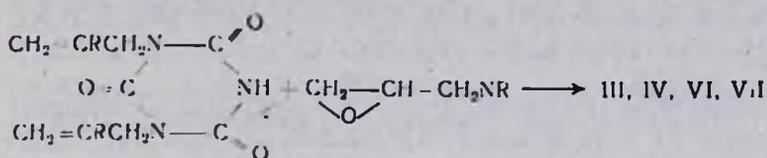


Глицидиловые эфиры 1,3-диаллил- и 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоциануратов под действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов переведены в соответствующие аминокспирты III—VIII, содержащие *симм*-триазиновый цикл (табл.).



III—V. R=H, R' = III (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, IV. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, V. (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>  
VI—VIII. R=CH<sub>3</sub>, R' = VI. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, VII. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>O, VIII. (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

На примерах соединений III, IV, VI, VII показана возможность их синтеза взаимодействием 1,3-дизамещенных продуктов изоциануровой кислоты с 1-диэтиламино- и 1-N-морфолил-2,3-эпоксипропанами, что исключает необходимость получения соответствующих глицидиловых эфиров производных изоциануровой кислоты.



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров, чистота контролировалась ТСХ.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «ЯМР Т-60» (60 МГц) фирмы «Вариан» (США). Растворитель— $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт—тетраметилсилан. Контроль чистоты осуществлялся ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон : хлороформ—10 : 7; 10 : 8, проявитель—пары йода.

1,3-Диаллилизизоцианурат синтезирован согласно [2, 3].

1,3-ди(2-Метил-2-пропенил)изоцианурат (I). К раствору 15 г едкого натра в 200 мл воды, нагретому до  $50^\circ$ , добавляют 17 г (0,2 моля) циануровой кислоты, 0,2 г мснохлорида меди и смесь перемешивают 30 мин при  $60\text{--}64^\circ$ , затем прикапывают 22,5 г (0,25 моля) 1-хлор-2-метил-2-пропена. Через 10 мин прибавляют 16 мл 22% раствора едкого натра, прикапывают ещё 9 г (0,1 моля) 1-хлор-2-метил-2-пропена и реакционную смесь перемешивают при  $70^\circ$  в течение 1 ч. После охлаждения добавляют 20 мл бензола, отделяют водный слой и подкисляют соляной кислотой до pH 4—4,5. Выделившийся продукт отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 19 г (51%) соединения I с т. пл.  $177\text{--}179^\circ$ . Найдено, %: С 56,10; Н 6,76; N 17,52.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 55,69; Н 6,32; N 17,71. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 760, 1435 (симм-триазин), 932 (Н—С=С—), 1640 (С=С), 1695—1705 (С=О). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 4,85 м (4Н,  $2\text{CH}_2=\text{C}$ ), 4,38 с (4Н,  $2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1,8 с (6Н,  $2\text{CH}_3$ ).

1,3-ди(2-Метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианурат (II). Смесь 6 г (0,025 моля) 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоцианурата, 20,3 г (0,25 моля) эпихлоргидрина, 0,1 г триметилбензиламмонийхлорида при перемешивании нагревают при  $100\text{--}112^\circ$  в течение 4 ч. При  $60^\circ$  к реакционной смеси прикапывают 1,8 мл 50% водного раствора едкого натра и продолжают нагревание в течение 1 ч. После охлаждения реакционную массу фильтруют, промывают водой. Из водного слоя продукт реакции экстрагируют эфиром, эфирный слой высушивают над  $\text{MgSO}_4$  и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Получено 13 г (49%) кристаллического соединения II с

т. кип. 167—168°/2 м.м, т. пл. 63—65°. Найдено, %: С 57,71; Н 6,57; N 14,33. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 57,33; Н 6,45; N 14,31. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 763, 1420 (сим.м-триазин), 860, 910, 1100 (эпокси-группа), 932, 1640 (H—C=C—), 1695 (C=O), 2880—2960 (C—H). Спектр ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 4,90 м (4H, 2CH<sub>2</sub>=C), 4,45 с (4H, 2CH<sub>2</sub>N), 4,80 м (2H, CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>), 3,00 м (3H, CH<sub>2</sub>—CH), 1,85 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

1,3-Диаллил-5-(2-гидрокси-3-диэтиламинопропил)изоцианурат (III). (а). Смесь 7,4 г (0,02 моля) 1,3-диаллил-(5-глицидил)изоцианурата, 9,4 г (0,04 моля) диэтиламина в 10 мл бензола нагревают при 50—55° в течение 6 ч. К реакционной массе добавляют воду, подкисляют разбавленной соляной кислотой, водный кислый слой промывают эфиром и подщелочением выделяют образовавшийся 1,3-диаллил-5-(2-окси-3-диэтиламинопропил)изоцианурат (III), который экстрагируют эфиром, высушивают над MgSO<sub>4</sub> и после удаления растворителя остаток перегоняют. Получено 7,1 г (61%) соединения III. Аналогично получают соединения IV—VIII (табл.).

Аминэспирты III—VIII

Таблица

| Соединение | R               | R'  | Выход % |    | Т. кип., °С/мм (Т. пл., °С) | Найдено, % |       |      | Вычислено, % |       |      |
|------------|-----------------|---|---------|----|-----------------------------|------------|-------|------|--------------|-------|------|
|            |                 |   | а       | б  |                             | N          | C     | H    | N            | C     | H    |
| I.I        | H               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 61      | 58 | 186/2 (-*)                  | 16,76      | 53,10 | 8,69 | 16,55        | 53,05 | 8,75 |
| IV         | H               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O             | 53      | 70 | 221/1,5 (95—97)             | 15,76      | 54,03 | 7,06 | 15,97        | 54,54 | 6,81 |
| V          | H               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>               | 76      |    | 210/1,5 (89—91)             | 15,10      | 57,91 | 6,98 | 14,81        | 58,28 | 7,42 |
| VI         | CH <sub>3</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | 50      | 72 | 196/2 (-*)                  | 14,98      | 58,82 | 8,01 | 14,50        | 59,01 | 8,19 |
| VII        | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O             | 53      | 62 | 210/1 (87—89)               | 15,11      | 56,13 | 7,65 | 14,73        | 56,84 | 7,35 |
| VIII       | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>               | 63      |    | 202/0,5 (-*)                | 15,01      | 53,92 | 7,87 | 14,81        | 60,21 | 7,93 |

\* Вязкое вещество.

(б). Смесь 6,5 г (0,05 моля) 1,3-диаллилизоцианурата, 6,5 г (0,05 моля) 1-диэтиламино-2,3-эпоксипропана в 10 мл толуола нагревают при 100° в течение 6 ч. После обработки аналогично способу (а) получено 10,5 г (58%) соединения III. Выходы 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоциануратов, полученных по способу (б), приведены в таблице. ИК спектр соединения III,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 763, 1420 (сим.м-триазин), 932, 1640 (H—C=C—), 1070—1100 (C—N), 1695 (C=O), 3370—3500 (OH). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: [6,4—5,2 м (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>—)], 4,5 д (4H, 2CH<sub>2</sub>N), 4,0 н. м OH

(2H, C(OH)—CH<sub>2</sub>N), 3,5 уш. с (1H, CH<sub>2</sub>—CH(OH)—CH<sub>2</sub>), 2,5 м [6H N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 1,0 т (6H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N).

ИК спектр соединения VI,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 770, 1420 (*симм*-триазин), 920, 1640 ( $\text{H}-\text{C}=\text{C}-$ ), 1070—1100 ( $\text{C}-\text{N}$ ), 1695 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 2820—2980 ( $\text{CH}_2$ ), 3370—3500 ( $\text{OH}$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,80 м (4H,  $2\text{CH}_2=\text{C}$ ), 4,40 с (4H,  $2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,90 н. м (2H,  $\text{NCH}_2\text{CHOH}$ ), 3,4 н. м (1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ ), 2,5 м [6H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3$ ], 1,8 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ), 1,0 т (6H,  $2\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ).

**1,3-ԴԻԱԼԻԼ-, 1,3-ԴԻ(2-ՄԵԹԻԼ-2-ՊՐՈՊԵՆԻԼ)-5-(2-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՊՐՈՊԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍՍՍՏՈՒՄԸ**

Մ. Հ. ՉԱԲՐԻԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԻԱՆԻԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Երկրորդային ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ ամինների ու 1,3-դիալիլ-, 1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ)-5-գլիցիդիլիզոցիանուրատի (1,3-երկտեղակալված իզոցիանուրատի և էպիքլորիդրինի փոխազդեցության արգասիքներ) փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան 1,3-դիալիլ-, 1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ)-5-(2-հիդրօքսի-3-դիալկիլամինոպրոպիլ)իզոցիանուրատներ: Ցույց է տրված նպատակային արգասիքների սինթեզի հնարավորությունը 1,3-դիալիլ-1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ) իզոցիանուրատի և 1-N-դիալկիլ-2,3-էպօքսիպրոպանի փոխազդեցությամբ:

**SYNTHESIS OF 1,3-DIALLYL-, 1,3-DI(2-METHYL-2-PROPENYL)-5-(2-HYDROXY-3-DIALKYLAMINOPROPYL)IZOCYANURATES**

M. H. CHAKRIAN, A. V. BABAKHANIAN and M. L. YERITSIAN

1,3-Diallyl-, 1,3-di(2-methyl-2-propenyl)-5-(2-hydroxy-3-dialkylaminopropyl)izocyanurates have been obtained by the reaction of the secondary alifatic and heterocyclic amines with 1,3-diallyl-, 1,3-di(2-methyl-2-propenyl)-5-glycidylizocyanurates. The possibility of synthesis of the desired products by the reaction of 1,3-diallyl-1,3-di(2-methyl-2-propenyl)izocyanurates with 1-N-dialkyl-2,3-epoxypropanes has been shown.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Погосян Г. М., Панкратов В. А., Заплишный В. Н., Мацюк С. Г. — Политриазины, Ереван, изд. АН АрмССР, 1987, с. 10.
2. Fraizer T. C., Stietle E. D., Sloyd B. E. — J. Org. Chem., 1960, v. 25, p 1944.
3. Авт. свид. 348566 (1972), СССР/Шевляков А. С., Ренгевич Е. Н., Коричек Р. С., Бравер А. В., Янушкевич О. Т. — Бюлл. изобр. № 25, с. 91.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ

М. М. СТЕПАНЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, Г. О. ТОРОСЯН, А. А. ЕГОРЕНКОВ,  
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ и В. Н. САПУНОВЕреванский завод химических реактивов  
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

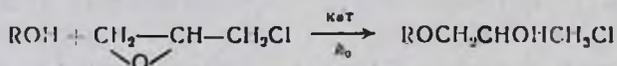
Поступило 22 VIII 1989

Глицидиловые эфиры, как правило, применяются в качестве полупродуктов для органического синтеза и активных растворителей эпоксидных смол. Целью настоящей работы является интенсификация действующих промышленных методов и научное обоснование закономерностей синтеза глицидиловых эфиров. Даны оптимальные условия одно- или двухстадийного синтеза глицидиловых эфиров.

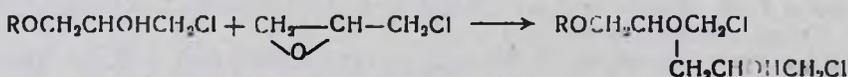
Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Глицидиловые эфиры спиртов применяют, как правило, в качестве промежуточных продуктов органического синтеза и активных растворителей эпоксидных смол. В СССР производство глицидиловых эфиров (ГЭ) сосредоточено, в основном, на Ереванском заводе химических реактивов. Возможный ассортимент их достаточно широк, но основу составляют четыре продукта: аллил-, фурфурил-, фенил- и бутилглицидиловые эфиры.

В принципе все методы получения ГЭ можно классифицировать в зависимости от природы применяемых катализаторов (кислотный или щелочной), необходимых для осуществления начальной стадии процесса—взаимодействия эпихлоргидрина со спиртом (оксикалцирование).

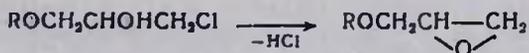


Кроме основной реакции, возможно протекание побочной, приводящей к образованию нежелательных продуктов оксикалцирования с большим молекулярным весом.



Состав образующегося продукта на этой стадии зависит от условий осуществления процесса (температура, продолжительность), начального соотношения спирт:эпихлоргидрин и избирательности применяемого катализатора. Последняя характеризуется отношением констант  $k_1/k_0$  (в общем случае  $k_1/k_0$ ), т. е. коэффициентом распределения, который при прочих равных условиях зависит только от природы катализатора.

После этого для получения целевого продукта (ГЭ) остается лишь удалить HCl, т. е. осуществить демидрохлорирование.



В качестве дегидрохлорирующего реагента применяют какую-либо щелочь, неизбежно получая в качестве побочного продукта её соль.

Исходя из вышесказанного и в промышленности все процессы получения ГЭ могут быть одно- или двухстадийными. В первом случае, щелочь, являющаяся реагентом дегидрохлорирования, служит и катализатором первой стадии (оксикалцирования), и процесс проводят в одном аппарате [1—4]. Во втором случае, на первой стадии применяют кислотные катализаторы (четырёххлористое олово [5—6], эфират трехфтористого бора [7], серную кислоту [8], перхлорат магния [9] и др.), которые, как правило, более активны и избирательны, чем щелочные. Ректификацией выделяют моноэфир монохлоргидрина глицерина и уже в следующем реакторе проводят его дегидрохлорирование.

Основываясь на имеющихся в литературе данных, носящих во многом заявочный характер, практически невозможно выбрать оптимальный способ получения того или иного ГЭ или, тем более, научно обосновать применение того или иного катализатора.

На практике на ЕрЗХР бутил- и аллилглицидиловые эфиры получают двухстадийным способом с использованием на первой стадии катализа  $\text{SnCl}_4$ , а фурфурил- и фенилглицидиловые эфиры—однотайдийным способом с применением водного раствора  $\text{NaOH}$  в качестве катализатора, и реагента дегидрохлорирования.

Основным недостатком существующих методов является низкий выход целевого продукта (в лучшем случае, не превышающий 50—55%), вызванные этим высокие расходные коэффициенты, применение таких токсичных вспомогательных реагентов (для экстракции эфира из водно-органической смеси), как толуол и др.

Целью настоящей работы является интенсификация существующих промышленных методов производства (разработанных, как правило, еще в 70-ые годы) и создание научной основы методов получения ГЭ.

### Методика эксперимента

Исходные спирты и эпихлоргидрин, эфират трехфтористого бора и другие катализаторы использовали без дополнительной очистки, сознательно имитируя условия промышленного производства. Количественный анализ продуктов взаимодействия спирта с эпихлоргидрином проводили методом ГЖХ на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором в условиях, аналогичных [10]. Предварительной вакуумной ректификацией выделяли моноэфир монохлоргидрина глицерина и строили соответствующие калибровочные графики. Аналогично поступали для определения концентрации ГЭ.

За скоростью процесса следили по изменению концентрации реагента, находящегося в недостатке, используя ГЖХ (например, в случае одностайдийного синтеза фенилглицидилового эфира) или оттитровывая эпихлоргидрин [10].

При проведении дегидрохлорирования отдельно или осуществлении одностадийного синтеза ГЭ после окончания реакции по вышеприведенным методикам определяли состав органической фазы (предварительно показав, что содержание ГЭ в неорганической фазе не превышает 3% от его общего количества).

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований мы провели сравнение применяемого в настоящее время кислотного катализатора ( $\text{SnCl}_4$ ) с другими, предлагаемыми в различных работах [5–9]. Как нам удалось установить [10], из известных кислотных катализаторов, применение которых безопасно в промышленности (исключили предлагаемый в работе [9]  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , делающий процесс взрывоопасным), лучшим является эфират трехфтористого бора, имеющий максимальный коэффициент распределения. При мольном избытке спирта выше 3,5 оксиалкилирование протекает с селективностью, превышающей 90 мол. % (рис.). При этом концентрация, отвечающая одинаковой эффективности, для эфирата  $\text{BF}_3$  на порядок ниже, чем для  $\text{SnCl}_4$ , и, хотя стоимость выше в 4 раза, только простая замена катализатора уже дает значительный эффект, зависящий, естественно, от мощности установки.

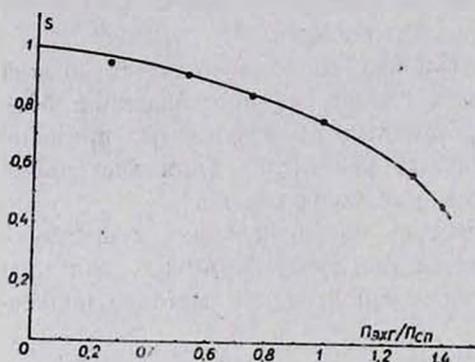


Рис. Зависимость селективности оксиалкилирования от соотношения исходных реагентов:  $n_{\text{эпхл}}$  — число молей эпихлоргидрина,  $n_{\text{сп}}$  — число молей спирта,  $S$  — селективность оксиалкилирования.

Однако при замене аллилового спирта на бутиловый выход целевого продукта оксиалкилирования в аналогичных условиях не превышает 70%, а для фурилового спирта и фенола применение кислотных катализаторов, по-видимому, малоэффективно, т. к. в их присутствии начинают интенсивно протекать параллельные реакции образования побочных продуктов уплотнения. Так, в случае даже небольшого избытка фурилового спирта внесение кислотного катализатора в количестве  $1 \cdot 10^{-3}$  мол/л и выше приводит к сильному потемнению раствора с образованием в дальнейшем малорастворимых полимерных продуктов.

На следующем этапе нами был рассмотрен одностадийный метод синтеза ГЭ. Варьируемыми параметрами в данном случае являлись природа, количество и состав вносимой щелочи ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , смесь их с бикарбонатами, введение в виде порошка, водного раствора раз-

личных концентраций и т. п.), а также природа и количество добавок, в качестве которых применяли различные катализаторы межфазного переноса.

Согласно полученным данным, наиболее эффективными оказались два варианта одностадийного метода.

а) Осуществление процесса в избытке эпихлоргидрина с помощью 50% водного раствора щелочи, активированного добавками карбоната и в присутствии катамина АБ (0,1—0,3 мол. % по отношению к спирту) [11]. Процесс желательнее проводить, применяя дробную подачу раствора гидроксида натрия или калия к смеси остальных реагентов при температуре не выше 70°. Соблюдение этих условий позволяет получать стабильный выход ГЭ (аллилового, фурилового, фенилового) на уровне 85% и выше (табл.). Необходимым условием является достаточная скорость перемешивания, препятствующая образованию корки соли на стенках реактора и местных перегревов. Для отдельных эфиров после окончания реакции с целью расслаивания реакционной массы требуется добавление дополнительного количества воды.

Таблица

| Количество реагентов, г |                 |                 |               |      |      |                                | Выход глицидилового эфира |      |
|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|------|------|--------------------------------|---------------------------|------|
| фенол                   | фуриловый спирт | аллиловый спирт | эпихлоргидрин | NaOH | KOH  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | г                         | %    |
| —                       | 34,3            | —               | 129,5         | 17,5 | —    | 12,0                           | 45,8                      | 85,0 |
| —                       | 34,3            | —               | 129,5         | 17,5 | —    | 19,3                           | 49,9                      | 92,5 |
| —                       | —               | 17,4            | 138,9         | 15,0 | —    | 16,5                           | 31,8                      | 93,1 |
| —                       | —               | 17,4            | 138,9         | —    | 24,5 | 16,5                           | 28,5                      | 83,2 |
| 25,0                    | —               | —               | 98,4          | 11,7 | —    | 14,7                           | 38,6                      | 96,7 |
| 25,0                    | —               | —               | 24,6          | 11,7 | —    | 14,7                           | 35,1                      | 88,0 |

б) Реакцию проводят с сухой щелочью в присутствии катамина АБ с обязательной добавкой воды для расслаивания реакционной смеси. В этом случае можно значительно уменьшить количество вносимого катамина АБ, что положительно сказывается на качестве продукта. При применении сухой щелочи ещё большее значение приобретает гидродинамический режим в реакторе смешения. Выход целевых продуктов (фенил, фурил [12], аллилглицидиловых эфиров), как правило, находился на уровне 90% и выше.

Однако в обоих случаях (одностадийный метод) выход бутилглицидилового эфира не превышал 60%. Попытки оптимизировать условия его получения двухстадийным методом позволили повысить этот показатель лишь на 3—4%.

Отдельно была исследована стадия дегидрохлорирования моноэфиров монохлоргидрина глицерина. Как оказалось, природа спирта практически не влияет на показатели процесса. Применение катализаторов межфазного переноса позволяет поднять выход ГЭ на 8—11%, т. е. при полной конверсии обеспечить селективность на уровне 90%

и выше. Выбор катализатора межфазного переноса определяется, прежде всего, экономическими критериями, которые гораздо более значимы, чем влияние его природы.

Таким образом, анализ совокупности известных литературных данных и реальных показателей промышленных процессов позволили установить следующее. 1) Принципиально возможно создание гибкого технологического модуля, позволяющего осуществлять получение ГЭ ненасыщенных спиртов с выходом на уровне 90%. Для этого, прежде всего, необходимо использование реакторов смешения, оборудованных эффективными турбинными мешалками. При этом удельная вносимая мощность должна быть не менее 2,4 *ватт/л*. Так как этот показатель практически трудно достижим для реакторов большой мощности, в этом случае целесообразно применение двухстадийного способа (только для аллил- и бутилглицидиловых эфиров), при котором гомогенный катализ эфиром трехфтористого бора возможно проводить в стандартных реакторах, оборудованных якорными мешалками. После двух стадий выход продукта (аллилглицидилового эфира) в балансовых опытах всегда превышал 75%. 2) С минимальными технологическими изменениями возможно увеличение выхода (на 20—30%) всех ГЭ (кроме бутилглицидилового), исключая применение толуола для их экстракции из водного слоя. Возникающие при этом потери ГЭ в 2—3% при возросшем выходе не перекрывают эффект, появляющийся при исключении толуола из всех операций.

Таким образом, для создания более полной научной базы методов получения ГЭ необходимо иметь качественные характеристики влияния природы спирта на показатели процесса, что, по-видимому, позволит найти причины низкого выхода бутилглицидилового эфира.

### ԳԼԻՑԻԴԻԼ ԵՔՆԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐ

Մ. Մ. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ, Վ. Դ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍԻԱՆ, Ա. Ա. ԵԳՈՐԵՆԿՈՎ,  
Ի. ՅԱ. ԼԻՏՎԻՆՏՅԵՎ և Վ. Ն. ՍԱՊՈՒՆՈՎ

Գլիցիդիլ եթերները, որպես կանոն, կիրառվում են որպես օրգանական սինթեզի միջանկյալ արգասիքներ և էպօքսիդային խեժերի ակտիվ լուծիչներ: Ներկա աշխատանքի նպատակն է գործող արդյունաբերական մեթոդների ինտենսիֆիկացումը և գլիցիդային եթերների ստացման օրինաչափությունների գիտական հիմնավորումը: Ցույց են տրված պայմանները գլիցիդային եթերների սինթեզման համար՝ մեկ կամ երկու ստադիաներով:

### THE METHODS OF PREPARATION OF GLYCIDYL ETHERS

M. M. STEPANIAN, V. D. VARDANIAN, G. H. TOROSSIAN,  
A. A. EGORENKOV, I. Yu. LITVINTSEV and V. N. SAPOUNOV

Glycidyl ethers generally are used as the active solvents for epoxy resins, they can be also useful in organic synthesis. The objective of the present paper is the raising the rate of the functioning industrial methods and the scientific substantiation of the regularities of glycidyl ethers synthesis.

The optimum conditions for one- and two-step synthesis of glycidylethers have been given.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Заявка 54-141710 (1979), Япония/Судзуки Акио, Хоясэ Иосио, Танака Ватару—РЖХ, 1980, № 18, Н30П.
2. Заявка 60-126277 (1985), Япония/Каваками Харухико, Ватанабэ Сумисукэ, Такуда Такиёси, Судзэки Юко—РЖХ, 1986, № 13, Н30П.
3. Пат. 128141 (1985), ПНР/Pferster Werner, Klerszniccki Tadeusz, Szeja Wieslaw—РЖХ, 1986, № 14, Н33П.
4. Авт. свид. 578312, СССР/Сорокин В. Т., Дараган А. Н., Косолап Г. И.—Бюлл. изобр., 1977, № 40.
5. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Киракосян Д. Е.—Методы получения хим. реактивов и препаратов. М., Химия, 1971, вып. 23, с. 33;
6. Технологический регламент производства аллилглицидилового эфира на ЕрЗХР, 1988, с. 7.
7. Заявка 61-178974 (1986), Япония/Мидзумото Сэйдзи, Хоригава Такэси—РЖХ, 1987, № 15, Н30П.
8. Ржаницина Н. М., Полковникова А. Г., Маркина Н. Г., Крамер А. Я., Колчин И. К.—Хим. пром., 1973, № 12, с. 893.
9. Авт. свид. 658132 (1979), СССР/Конов В. В., Кукарникови Р. Л.—РЖХ, 1979, № 22, Н31П.
10. Степанян М. М., Вардамян В. Д., Гуськов А. К., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Румянцева Ю. Г., Торосян Г. О.—Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 410.
11. Авт. свид. 1621462 (1990), СССР/Степанян М. М., Вардамян В. Д., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н., Егоренков А. А., Румянцев Ю. Г., Торосян Г. О., Хачатрян В. Т., Денисенков В. С.—Бюлл. изобр., 1991, № 2.
12. Авт. свид. 1618746 (1990), СССР/Егоренков А. А., Румянцева Ю. Г., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. Н., Вардамян В. Д., Степанян М. М., Хачатрян В. Т., Артемьев В. С., Торосян Г. О.—Бюлл. изобр., 1991, № 1.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 183—186 (1991 г.)

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127:542.941.4:546.281

### ЛЕГИРОВАНИЕ ПАРАМИ ФОСФОРА ПРИ ОСАЖДЕНИИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. К. АПОЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, В. М. БЕЙБУТЯН,  
А. Г. ГАСПАРЯН и Г. Р. ОГАНЕСЯН

Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 12 V 1989

Общепринятым способом легирования пленок аморфного кремния ( $\alpha$ -Si:H) с целью получения полупроводникового слоя с п-типом проводимости является введение в реакционную смесь добавок фосфина [1—3]. В настоящей работе поставлена задача разработать метод осаждения пленок ( $\alpha$ -Si:H) с помощью белого фосфора, который имеет давление паров, достаточно для легирования пленок, в широ-

ком диапазоне температур. Использование белого фосфора в качестве легиранта обусловлено тем, что стандартно применяемый  $\text{PH}_3$  обладает повышенной взрывоопасностью, дефицитен. Другим фактором, обуславливающим целесообразность использования паров белого фосфора, является возможность избежать известных технических затруднений при составлении газовых смесей с концентрацией легиранта до долей процента.

### Методика и результаты эксперимента

Опыты проводили на вакуумно-струевой установке в плазмохимическом режиме. Силан подавался в цилиндрический кварцевый реактор ( $d=6,0$  см) через систему понижения давления и регулировки потока. Входная часть реактора имела коническую форму, что обеспечивало плавное расширение потока газа перед входом в реакционную зону. Кварцевый реактор со специальными стабилизаторами для гашения плазмы вне реакционной зоны [4, 5] нагревался электропечью. Использовали ВЧ- ( $\nu=40$  МГц) и СВЧ- ( $\nu=2350$  МГц) генераторы, электроды которых устанавливали на внешней поверхности реакционного сосуда. Перед входной частью реактора устанавливали термостатированный смеситель специальной конструкции для нормированного количества легиранта—белого фосфора. Таким образом, поступающий в реактор газ предварительно смешивался с парами белого фосфора. В различных сериях опытов температуру и давление в реакторе варьировали в диапазоне  $473 \div 673$  К и  $0,1 \div 0,5$  торр, соответственно. Использовали ситаловые подложки, которые помещались в реактор на специальной подставке.

Результаты опытов показали, что уже небольшие концентрации фосфора в реакционной смеси существенно понижают удельное сопротивление пленок ( $\rho$ ), измеряемое с помощью четырехзондовой методики [6]. Например, при  $T_0=473$  К,  $P_0=0,5$  торр и температуре смесителя 273 К (давление паров фосфора в этих условиях, согласно [7], составляет  $0,0014$  торр), осаждаемые слои аморфного кремния имеют  $n$ -тип проводимости,  $\rho=4 \cdot 10^2$  Ом·см, а нелегированных пленок равен  $10^6$  Ом·см. Характерно, что легирование осаждаемых слоев осуществляется лишь при использовании комбинированного инициирования с помощью ВЧ- и СВЧ-генераторов.

В настоящей работе с целью выявления спиновых характеристик пленок, осаждаемых из смеси силана с фосфором, опыты проводили на вакуумно-струевой установке, стыкованной к радиоспектрометру «ЭПР-1306». Реактором служила трубка ( $d=1,0$  см) из оптического кварца, помещенная в резонатор прибора. Перед реактором устанавливался термостатированный смеситель с белым фосфором. Реактор нагревался электропечью вне резонатора ЭПР. Электроды ВЧ-генератора помещались с внутренней стороны печи. В качестве рабочего газа использовали смесь силана с аргоном.

Характерно, что в отсутствие потока газов зажигание пламени приводит к образованию дефектов на поверхности кварцевого реак-

тора (рис., а). При проведении опытов, во время которых поток силана с аргоном проходил через смеситель с парами фосфора, наряду с атомарным водородом регистрировали сложный ЭПР спектр, (рис., б), отражающий спиновое состояние как атомов и радикалов в

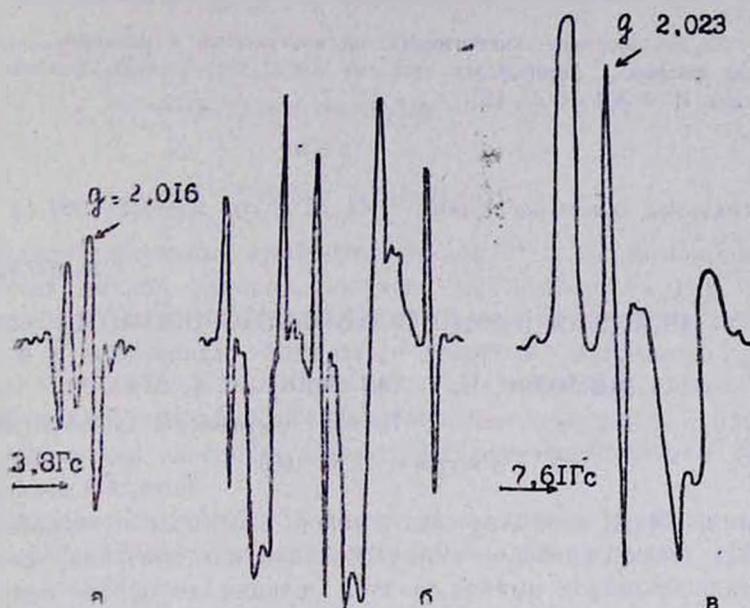


Рис. а — ЭПР спектр кварцевого реактора, обработанного плазмой в отсутствие газов. б — ЭПР спектр зарегистрированный по ходу плазмохимической реакции смеси 91,86% Ar + 50% SiH<sub>4</sub> + 0,14% P<sub>4</sub> при P<sub>0</sub> = 1,0 торр и T<sub>0</sub> = 473 К. в — ЭПР спектр осажденной твердой структуры.

объеме, так и твердофазного продукта, образующихся по ходу плазмохимической реакции. После прекращения опыта и откачки реактора до 10<sup>-2</sup> торр записывали спектр осажденной твердой структуры (рис., в). Последующий напуск в реактор кислорода или воздуха приводит к исчезновению спектра, представленного на рис. в. Отметим, что спектр твердой фазы по своим параметрам существенно отличается от спектров i—α-Si:H, зарегистрированных нами в отдельных сериях опытов (см. также [8]). Вместе с тем, сопоставление полученных нами данных с результатами работ, в которых идентифицированы ЭПР спектры атомарного фосфора в матрице аргона при низкой (4К) температуре [9] и продуктов окисления P<sub>4</sub>, позволяет предположить, что в осажденной структуре присутствуют лабильные продукты реакции силана с фосфором.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Spear W. E., Le Comber P. G. — Solid State Comm., 1975, v. 17, № 9, p. 1193.
2. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски, М., Мир, 1982.
3. Физика гидрогенизированного аморфного кремния, вып. I; Структура, приготовление и приборы/под ред. Дж. Джоунупулоса и Дж. Люковски. М., Мир, 1987.
4. Лзатян В. В., Арутюкян Г. А. — ДАН СССР, 1987, т. 238, № 1, с. 119.

5. Апоян А. К., Арцруни Г. К., Арутюнян Г. А., Налбандян А. Б. — ФГВ, 1989, № 2, с. 56.
6. Valds L. B. — P. oc. Tre., 1954, v. 42, № 2, p. 40.
7. Dainton F. S., Kimberly J. — Trans. Farad. Soc., 1950, v. 46, p. 912.
8. Knights J. C., Blegelton D. K., Solomon J. — Solid State Comm., 1977, v. 22, p. 133.
9. Сорока Л. Б. — Изучение кинетических закономерностей и механизма окисления паров фосфора. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Москва, ИХФ АН СССР, 1981.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 186—188 (1991 г.)

УДК 547.435.546.14

## РЕАКЦИЯ $\beta$ -АМИНОСПИРТОВ С БРОМОМ

Г. С. МИКАЕЛЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армении, Ер

Поступило 27 VI 1990

Бромирование алифатических аминов, в отличие от непредельных и ароматических аминов, не имеет практического значения, поскольку, кроме гидробромидов аминов, в этой реакции не образуются какие-либо стабильные бромсодержащие продукты.

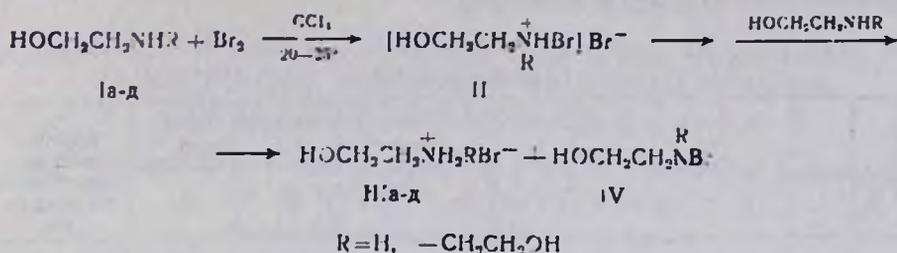
Согласно литературе, на холоду ( $-20$  или  $-60^\circ$ ) первичные, вторичные и третичные амины образуют с галогенами комплексные соли, которые при комнатной температуре подвергаются многообразным превращениям. Применение избытка брома ведет к образованию пербромидов. При бромировании триэтиламина избытком брома, наряду с основным продуктом, гидробромидом триэтиламина, выделены *N,N*-дибромдиэтил- и *N,N*-трибромдиэтилацетамида [1—5].

Было интересно установить, влияют ли функциональные группы, например, ОН-группа аминоспиртов или СООН-группа в аминокислотах, на ход реакции бромирования. В качестве объекта исследования были избраны  $\beta$ -аминоспирты, в которых гидроксильная и аминогруппы образуют меж- и внутримолекулярные водородные связи, которые, возможно, могли бы повлиять на стадию образования *N*-бромаммоний-бромидов [6].

Согласно данным эксперимента, при взаимодействии моно-, ди- и триэтианоламинов, а также диалкиламиноэтанола с бромом в соотношении 2:1 в сухом четыреххлористом углероде при комнатной температуре образуются гидробромиды этих аминоспиртов с выходом 55—95% (табл.). Высокие выходы гидробромидов можно объяснить различными превращениями промежуточно образующихся *N*-бром-аминов, нестойких при комнатной температуре [5], а также бромированием по  $\beta$ -углеродным атомам, сопровождающимся выделением бромистого водорода [3].

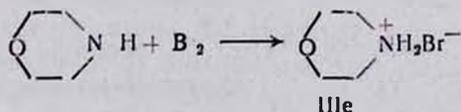
Реакцию первичных и вторичных аминоспиртов I можно представить схемой, включающей первоначальное образование бромаммоний-

бромидов II, взаимодействующих с аминоспиртами с образованием гидробромидов аминоспиртов III и N-бромаминоспиртов IV.



Реакции третичных аминоспиртов, вероятно, аналогичны реакциям третичных аминов, которые, согласно исследованиям [5], образуют комплексные соли, подвергающиеся множеству превращений, в том числе и с выделением бромистого водорода. Основным продуктом реакции третичных β-аминоспиртов, как и третичных аминов [5], являются гидробромиды. Для идентификации полученных гидробромидов осуществлен их синтез взаимодействием аминспиртов с бромистоводородной кислотой.

Интересно отметить, что в тех же условиях морфолин, который можно рассматривать как циклический аналог диэтанолamina, также образует гидробромид.



Итак, установлено, что реакция β-аминоспиртов с бромом (2:1) приводит, в основном, к образованию гидробромидов. Попытка идентификации побочных продуктов не дала однозначных результатов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре «UR-20».

*Гидробромиды аминоспиртов IIIa-d.* а. К 0,05 моля соответствующего аминоспирта, растворенного в 30 мл сухого CCl<sub>4</sub>, по каплям добавляют раствор 4 г (0,025 моля) брома в 20 мл сухого CCl<sub>4</sub>. Реакционную смесь перемешивают в закупоренной колбе несколько дней на механической качалке при комнатной температуре до полного исчезновения паров брома. Кристаллический осадок фильтруют, промывают CCl<sub>4</sub>, высушивают в эксикаторе, затем пересаждают из смеси ацетон-эфир.

Маслообразные гидробромиды IIIб, IIIд промывают CCl<sub>4</sub>, затем сухим ацетоном и эфиром, после удаления остатков растворителей в вакууме высушивают в эксикаторе (табл.). ИК спектры, см<sup>-1</sup>: IIIa—3000—3020 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>R), 1600, 1580 (NH<sub>2</sub>); III (б, в, г)—2700—2250 (NHR<sub>3</sub><sup>+</sup>); IIIд, е—2700—2300 (NH<sub>2</sub>R<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1570—1590 (NH).

б) Получают действием избытка бромистоводородной кислоты на аминоспирты. После выпаривания водного раствора на водяной бане пересаждают из смеси ацетон-эфир.

Таблица

Гидробромиды III-е

| Соединение | Формула   | Выход, % | Т. пл., °С<br>(ацетон-эфир) | Найдено, % | Вычислено, % | Т. пл., °С<br>гидробромидов,<br>полученных по методу<br>(б) |
|------------|---|----------|-----------------------------|------------|--------------|---|
|            |   |          |                             | Br         | Br           |   |
| IIIа       | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Br}^-$                                  | 70       | 92—93                       | 56,5       | 56,3         | 92—93   |
| IIIб       | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$                     | 95       | гигр.                       | 46,9       | 47,1         | гигр.   |
| IIIв       | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}^-$            | 55       | 124—125                     | 39,9       | 40,4         | 124—125   |
| IIIг       | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NHBBr}^-$                                      | 57       | 186—187                     | 34,1       | 34,8         | 186—187   |
| IIIд       | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{Br}^-$                              | 91       | гигр.                       | 42,4       | 43,0         | гигр.   |
| IIIе       |  | 75       | 21                          | 48,5       | 47,6         | 203   |

\* Т. пл., °С около 100° (гигр) [7].

*Гидробромид морфолина (IIIе).* К раствору 4,35 г (0,05 моля) морфолина в 25 мл сухого  $\text{CCl}_4$  прикапывают раствор 4 г (0,025 моля) брома в 20 мл сухого  $\text{CCl}_4$ . Реакционную смесь в закупоренной колбе взбалтывают при комнатной температуре 5 дней (до полного исчезновения паров брома). Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают  $\text{CCl}_4$ , эфиром и ацетоном. Выход 6,3 г (75,5%) гидробромида морфолина, т. пл. 201—202° (спирт). Т. пл. гидробромида морфолина, полученного из морфолина и бромистоводородной кислоты, 203° (спирт).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Sahasrabudhey R. H., Prasad Rao M. A., Bøll J.* — J. Ind. Chem. Soc., 1953, v. 30, № 9, p. 652.
2. *Jander J., Lafrenz Gh.* — Angew. Chem., 1966, Bd78, № 2, S. 607.
3. *Isaacs N. S., Hodgson M., Tumi S. O.* — Tetrah. Letters, 1981, v. 22, № 41, p. 4139.
4. *Carnovale F., Nagy-Felsolduki E., Peet J., Willett G. D.* — J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1978, v. 14, № 3, p. 163. [РЖХ, 1979, 5Б112].
5. *Böhme H., Krause W.* — Ber., 1951, Bd. 84, № 2, S. 170.
6. *Mate M., Bareza L.* — Act. Chum. Hung., 1939, v. 126, № 1, p. 21.
7. *Gabriel S.* — Ber., 1888, Bd. 21, S. 570.

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-БУТАНОЛИД-4-КАРБОКСИЛАТОВ ГАММА-АММОНИОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

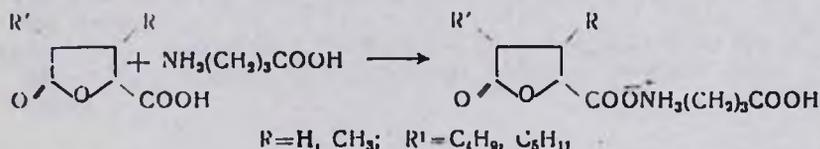
М. Г. ЗАЛИНЯН, Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН, С. А. МИРЗОЯН,  
А. В. ТОПЧЯН и М. Г. БАЛАСАНЯН

Ереванский институт народного хозяйства  
Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

Поступило 11 X 1990

Известно о способности некоторых аминокислот, например  $\gamma$ -аминомасляной (ГАМК), образовывать биологически активные аммониевые соли с оротовой кислотой [1]. Нами изучена возможность аналогичного взаимодействия ГАМК с кислотами других гетероциклических систем, в частности, 4-бутанолид-4-карбоновой кислотой. Поскольку известно, что бутанолид-4 влияет на мозговой кровоток [2, 3], а также что аналогичным свойством обладает и эндогенный ГАМК, нашедший применение в медицине для лечения ряда заболеваний, связанных с нарушением мозгового кровообращения (препараты Аминалон, Гаммалон, ГАВА) [4], можно было ожидать, что полученные соединения окажутся биологически активными веществами.

Взаимодействием в воде замещенных производных 4-бутанолид-4-карбоновой кислоты с ГАМК получены соответствующие водорастворимые аммониевые соли.



Изучено действие соединений I—IV на сопротивление мозговых сосудов и системное артериальное давление.

Внутрикаротидное введение соединения II в дозе 20 мг/кг приводит к понижению сопротивления мозговых артерий на 25,4±2,34%, а введение соединений I, III, IV сопровождается повышением системного артериального давления соответственно на 22,6±1,16, 30,2±2,8 и 18,1±1,09%. Все соединения проявляют мембраностабилизирующее действие, а у соединения IV в дозе 200 мг/кг обнаружены также обезболивающий и седативный эффекты.

### Экспериментальная часть

2-Амил(бутил)-3-метил(Н)-4-бутанолид-4-карбоксилаты гамма-аминомасляной кислоты (I—IV). Смесь 0,016 моля соответствующей замещенной 4-бутанолид-4-карбоновой кислоты [5] и 0,015 моля  $\gamma$ -аминомасляной кислоты в 10 мл воды перемешивают 30 мин при

комнатной температуре и далее еще 1 ч при 60—70°. По окончании воду упаривают, остаток сушат в вакуум-эксикаторе, промывают 25 мл ацетона, фильтруют (табл.).

Таблица

| Соединение | R               | R'                             | Выход, % | Т. пл., °С | Найдено, % |      |      | Брутто-формула                                  | Вычислено, % |      |      |
|------------|-----------------|--------------------------------|----------|------------|------------|------|------|---|--------------|------|------|
|            |                 |                                |          |            | С          | Н    | N    |   | С            | Н    | N    |
| I          | H               | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 76       | 9—100      | 54,63      | 8,45 | 5,21 | C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>6</sub> | 53,97        | 8,07 | 4,84 |
| II         | CH <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | 76,8     | 125—126    | 55,93      | 8,53 | 4,43 | C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub> | 55,43        | 8,30 | 4,62 |
| III        | H               | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 76       | 103—104    | 54,81      | 7,98 | 4,22 | C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>6</sub> | 55,43        | 8,30 | 4,62 |
| IV         | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | 77,9     | 127—128    | 56,59      | 8,29 | 4,51 | C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>6</sub> | 56,77        | 8,58 | 4,41 |

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 988814 (1983), СССР/Плешаков М. Г., Ворожик В. Г., Белецкий Е. Е., Снегоцкий В. И., Семиколенных Л. М., Снегоцкая В. А., Бочарова Л. Г.—Бюлл. изобр., 1983, № 2.
2. Мирзоян С. А., Залинян М. Г., Топчян А. В., Баласаян М. Г.—Фармакология производных гамма-аминомасляной кислоты. Тарту, 1983, с. 98.
3. Мирзоян С. А., Ордян М. Б., Баласаян М. Г.—Бюлл. экспер. биол., 1987, № 1, с. 64.
4. Машковский М. Д.—Лекарственные средства. Пособие по фармакологии для врачей, М., Медицина, 1988, т. I, с. 119.
5. Арутюнян В. С., Ростомян Л. О., Залинян М. Г.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 958.