

Табл. 3. Сравнительные свойства резин, предназначенных для производства формовых резинотехнических изделий

	Показатели	
	ZnO	ПСО
Условная прочность при растяжении, МПа	12,8	12,5
Относительное удлинение при разрыве, %	286	256
Остаточное удлинение после разрыва, %	8	6
Сопротивление раздиру, кН/м	30,0	29,6
Твердость, усл.ед.	72	73
Эластичность, %	36	34
Коэффициент теплового старения по прочности (48 ч. при 100°С)	0,72	0,74
Динамическая выносливость при многократном растяжении ( $\epsilon_{\text{вын}}=100\%$ , $\epsilon_{\text{ст}}=0\%$ ), тыс.циклов	238	122,5

основе хлоропренового каучука, что позволит расширить ассортимент вулканизирующих агентов для изготовления резинотехнических изделий. Резины, включающие пинксодеержащий отход, можно рекомендовать для изделий, эксплуатирующихся в статических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров /Под ред. Г. Аллигера, И. Сьетун. - М.: Химия, 1967.
2. Догалкин Б.А. Химия эластомеров. - М.: Химия, 1978.
3. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. - М.: Химия, 1978.

УДК 547.824:743.1.07:543.422.25

А.М.Звонок, профессор;  
Е.Б.Ожаев, аспирант

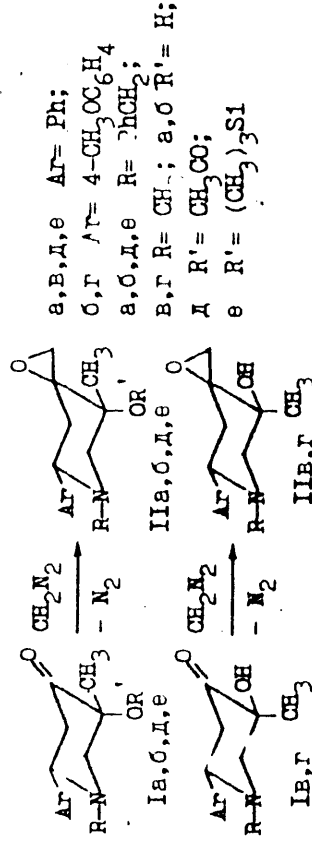
СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИПЕРИДИН-4,2'-ОКСИРАНОВ И ПИПЕРИДИН-4,2'-ТИМРАНОВ

Spiro(piperidine-4,2'-oxiranes) were synthesized by the reaction of corresponding ketones with diazomethane and converted into thiranes by action of thiourea. The stereochemistry of the title compounds is discussed.

В литературе последних лет уделяется все возрастающее внимание спироциклическим производным малых циклов, в особенности оксирана. Это обусловлено как широкой распространенностью последних в природе (к данному классу, в частности, относятся феромоны американского таракана - периланона А и В [1]), многие антибиотики и токсины растительного происхождения [2,3], и др.), так и перспективностью использования синтетических спирооксиранов, их производных по эпоскинхиду в качестве антидепрессантов, антиаритмических, гипотензивных препаратов [4]. Исходя из вышесказанного, синтез соединений этого класса представляет несомненный интерес.

Спиро[пиперидин-4,2'-оксираны] Iа-е были получены нами при взаимодействии диазометана с диастереомерными Зе- и За-гидроксипиперидин-4-онами Iа-г и их производными по гидроксильной группе Iд,е (схема I).

Схема I



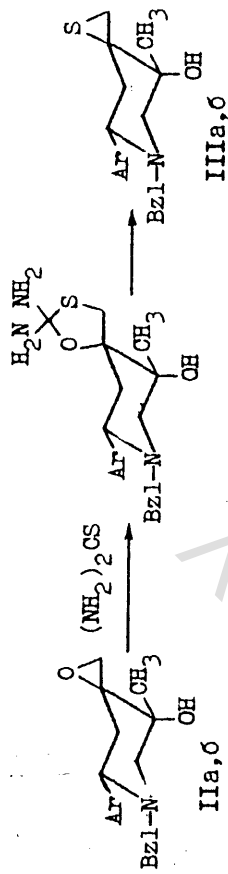
Механизм реакции метилирования карбонильных соединений диазометаном, по установленнойся в литературе точке зрения

ния [5], состоит в первоначальном присоединении диазоэтана по карбоксильной группе с образованием швиттер-ионного интермедиа, с последующей экстррузией азота и замыканием оксиранового цикла. Наличие катионного центра интермедиа обуславливает возможность перегруппировок, главным образом расширения цикла. Действительно, продукты расширения цикла часто образуются при взаимодействии диазоэтана с циклическими кетонами, а иногда это направление реакции преобладает над образованием эпоксида [5]. Имеются данные о том, что, по крайней мере в некоторых случаях, первая стадия представляет собой 1,3-диполярное циклоприсоединение. Соответствующие циклоаддукты, оксадиазолины, иногда могут быть выделены в виде индивидуальных веществ [6].

Следует отметить, что, независимо от конфигурации центра при С-3, атом кислорода эпоксидного цикла в соединениях I Ia-e имеет аксиальную ориентацию. Такая диастереоспецифичность процесса может быть обусловлена тем, что подход реагента из аксиальной области затруднен из-за взаимодействия с аксиальными атомами водорода в положениях 2 и 6 пиперидинового цикла. Вероятно, по этой же причине реакция пиперидона Ia с диметилсульфонийметилдом также дает оксид I Ia, хотя выход последнего низок из-за неустойчивости соединения Ia в основных условиях [7]. Если в случае соединения I a, б (3a-OH) эпоксид является единственным продуктом, то сустраты I b, г дают лишь 10-20% эпоксидсоединения. В реакционной смеси преобладает продукт иного строения, структура которого не установлена, однако по косвенным соображениям (сохранение строения карбоксильной группы в ил'-спектре) можно предположить, что имеет место расширение пиперидинового цикла. При использовании в реакции метилирования сильных или ацетильных производных 3-гидрокси-пиперидин-4-онов стереохимия реакции не изменяется и образуются спирооксираны I d, e, имеющие такую же, как и I Ia, б, конфигурацию (тиранового атома углерода). Строение соединения I e подтверждено встречным синтезом его по реакции оксирана I Ia с триметилхлорсиланом.

Полученное спиро(пиперидин-4,2'-оксиран) было использовано для синтеза соответствующих производных тирана. При взаимодействии эпоксилов I Ia, б с тиомочевинной с высоким выходом выделены спироциклические тираны I IIIa, б (схема 2).

Схема 2



Строение всех синтезированных продуктов подтверждено данными спектроскопии ПМР. В спектрах соединений I Ia-e и I IIIa, б присутствуют сигналы протонов пиперидинового цикла при С-2 (АВ-спиновая система, КССВ 11.2-12.8 Гц), С-5 и С-6 (АМХ-спиновая система, КССВ:  $\text{H}^a\text{H}^b$  13.3 - 14.6 Гц,  $\text{H}^c\text{H}^d$  2.9 - 3.4 Гц,  $\text{H}^e\text{H}^f$  11.7 - 12.3 Гц), метильной группы (синглет), гидроксильной группы (синглет), бензильных протонов при атоме азота (АВ-спиновая система, КССВ 12.4 - 13.9 Гц), ароматических ядер. Представляет интерес сопоставление КССВ и химических сдвигов сигналов метиленовых протонов трехчленного цикла в эпоксидах и тиранах. Если в эпоксидсоединениях I Ia, e геминальная константа спин-спинового взаимодействия составляет 4.1-4.8 Гц, то в тиранах она равна нулю, несмотря на магнитную неэквивалентность протонов (разность химических сдвигов 0.04 м.д.).

Отнесение конфигурации при атоме С-4 в оксиране I Ia сделано на основании идентичности продукта его восстановления литийалкомогидридом описанному ранее [7] 1-бензил-3a, 4a-дигидрокси-3e, 4e-диметил-6e-фенил-пиперидину, а в оксиганах I Iб, в - путем сопоставления параметров спектров ПМР этих соединений со спектром соединения I Ia.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$  получены на приборах Bruker WM 360 (360 МГц) и Tesla BS 567A (100 МГц), в качестве стандарта - ТМС. Анализ реакционных смесей проводился при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol. Исходные пиперидин-4-оны Ia-г получены по методикам, описанным в [7], а диазоэтан - щелочным разложением N-нитрозометилмочевны.

I. Спиро[6е-арил-1-Р-3-метил-3-Р'-оксипиридин-4,2'-оксираны] IIIa-e.

A. К раствору 0.01 моль пиридин-4-она Ia, б в 20 мл эфира добавляют 50 мл эфирного раствора диэзометана, полученного из 0.03 моль N-нитрозометилмоx. зины, и оставляют при комнатной температуре в темноте на 18...24 ч, после чего раствор упаривают, остаток кристаллизуют из гексана, получают эпоксида IIIa, б.

IIIa: Выход 92%, т.пл. 131-132°C, спектр ПМР: 0.93с(3H), 1.35дд(1H, 14.5 Гц, 3.4 Гц), 2.39д(1H, 11.8 Гц), 2.52д(1H, 4.0 Гц), 2.69дд(1H, 14.5 Гц, 11.9 Гц), 2.74д(1H, 11.8 Гц), 2.97д(1H, 4.0 Гц), 2.98д(1H, 13.3 Гц), 3.57дд(1H, 11.9 Гц, 3.4 Гц), 3.64с(1H), 3.82д(1H, 13.3 Гц), 7.27м(1OH).

IIIб: Выход 93%, т.пл. 112-113°C, спектр ПМР: 0.92с(3H), 1.33 дд(1H, 14.6 Гц, 3.4 Гц), 2.38д(1H, 11.8 Гц), 2.52д(1H, 4.2 Гц), 2.67дд(1H, 14.6 Гц, 11.8 Гц), 2.73д(1H, 11.8 Гц), 2.96д(1H, 12.4 Гц), 2.96д(1H, 4.2 Гц), 3.52дд(1H, 11.8 Гц, 3.4 Гц), 3.63с(1H), 3.80с(1H), 3.81д(1H, 12.4 Гц), 6.91д(2H, 8.5 Гц), 7.24м(5H), 7.36д(2H, 8.5 Гц)

B. К раствору 0.01 моль соединений I в-е в 20 мл эфира добавляют 30 мл эфирного раствора диэзометана, полученного из 0.03 моль N-нитрозометилмоx. зины, и 5 мл этанола. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч, растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на колонке с окисью алюминия, элюент эфир - гексан 1:2 (II в, г), эфир - гексан 1:4 (II д) или гексан (II е). Соединения II в, г кристаллизуют из гексана, соединения II е выделяют в виде масла, кристаллизующегося при стоянии.

IIв: Выход 10%, т.пл. 56-97°C, спектр ПМР: 1.42дд(1H, 14.4 Гц, 3.4 Гц), 1.56с(3H), 2.00с(3H), 2.20с(1H), 2.25д(1H, 11.4 Гц), 2.35дд(1H, 14.4 Гц, 12.0 Гц), 2.56д(1H, 4.8 Гц), 2.85д(1H, 11.4 Гц), 3.05д(1H, 4.8 Гц), 3.12дд(1H, 12.0 Гц, 3.4 Гц), 7.30м(5H)

IIг: Выход 15%, т.пл. 79-80°C, спектр ПМР: 1.33дд(1H, 14.1 Гц, 3.3 Гц), 1.49с(3H), 1.92с(3H), 2.20д(1H, 11.4 Гц), 2.21с(1H), 2.31дд(1H, 14.1 Гц, 12.3 Гц), 2.54д(1H, 4.1 Гц), 2.82д(1H, 11.2 Гц), 3.00д(1H, 4.1 Гц), 3.05дд(1H, 12.3 Гц, 3.3 Гц), 3.80с(3H), 6.85д(2H, 8.0 Гц), 7.25д(2H, 8.0 Гц)

IIд: Выход 67%, масло, спектр ПМР: 1.19с(3H), 1.29дд(1H,

14.4 Гц, 3.0 Гц), 2.12с(3H), 2.22д(1H, 12.8 Гц), 2.53дд(1H, 14.4 Гц, 12.0 Гц), 2.61д(1H, 4.1 Гц), 2.96д(1H, 13.9 Гц), 3.09д(1H, 4.1 Гц), 3.42д(1H, 12.8 Гц), 3.56дд(1H, 12.0 Гц, 3.0 Гц), 3.82д(1H, 13.9 Гц), 7.24м(1OH).

IIIe: Выход 87%, т.пл. 57-59°C, спектр ПМР: 0.15с(9H), 0.98с(3H), 1.22дд(1H, 13.3 Гц, 2.9 Гц), 2.18д(1H, 12.0 Гц), 2.57д(1H, 4.0 Гц), 2.79дд(1H, 13.3 Гц, 12.1 Гц), 2.85д(1H, 12.0 Гц), 2.88д(1H, 13.7 Гц), 2.92д(1H, 4.0 Гц), 3.56дд(1H, 12.1 Гц, 2.9 Гц), 3.79д(1H, 13.7 Гц), 7.30м(1OH).

B. В 20 мл хлористого метилена растворяют 1.5 г (0.005 моль) пиридин-4-она Ia, 1.1 г (0.005 моль) йодида триметилсульфония, 0.1 г триэтилбензиламмонийхлорида, добавляя 20 мл 18 н раствора NaOH и перемешивают при комнатной температуре до исчезновения исходного вещества на ТСХ (4 - 5 ч). Органическую фазу отделяют, промывают несколько раз водой, сушат сульфатом натрия и отгоняют растворитель. Остаток хроматографируют на колонке с окисью алюминия, элюент эфир - гексан 1:2, выделяют 0.27 г (17%) соединения IIIa.

Г. В 20 мл пиридина растворяют 1.55 г (0.005 моль) эпоксида IIIa и добавляют 1 мл триметилхлорсилана. Выдерживают смесь при комнатной температуре 4 ч, после чего добавляют 40 мл гексана и промывают смесь в делительной воронке водой 4-5 раз. Органический слой сушат сульфатом натрия, отгоняют растворитель и получают 1.71 г (90%) эпоксида IIIe.

2. Спиро[6е-арил-1-бензил-3а-гидрокси-3е-метилпиридин-4,2'-тиираны] IIIa, б.

К раствору 0.005 моль оксирана IIIa, б в 20 мл изопропилового спирта добавляют 0.01 моль тиомочевины и кипят с обратным холодильником в течение 1 ч, после чего растворитель упаривают, к остатку прибавляют хлористый метилен и фильтруют через слой силикагеля (I см), вновь упаривают, остаток кристаллизуют из гексана.

IIIa: Выход 91%, т.пл. 145-146°C, спектр ПМР: 0.98с(3H), 1.42дд(1H, 14.0 Гц, 3.1 Гц), 2.19д(1H, 11.8 Гц), 2.32с(1H), 2.36с(1H), 2.99д(1H, 13.0 Гц), 3.00дд(1H, 14.0 Гц, 11.7 Гц), 3.02д(1H, 11.8 Гц), 3.37дд(1H, 11.7 Гц, 3.1 Гц), 3.71с(1H), 3.80с(1H), 3.81д(1H, 13.0 Гц), 7.28м(1OH).

IIIб: Выход 93%, т.пл. 153-154°C, спектр ПМР: 0.97с(3H), 1.40дд(1H, 14.0 Гц, 2.9 Гц), 2.18д(1H, 11.8 Гц), 2.31с(1H),

2.35с(II), 2.95д(II), 14.0 Гц, II.7 Гц), 3.00д(II), 13.3 Гц), 3.01д(II), II.8 Гц), 3.32д(II), II.7 Гц, 2.9 Гц), 3.71с(II), 3.81д(II), 13.3 Гц), 6.90д(2H), 8.3 Гц), 7.24м(5H), 7.35д(2H), 8.3 Гц).

3. I-бензил-3а,4а-дигидрокси-3е,4е-диметил-6е- $\alpha$ -пиперидин.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 20 мл абсолютного эфира и 0.002 моль дигидалмогирида. Затем при перемешивании по каплям добавляют раствор 0.0025 моль оксидана II а в 30 мл абсолютного эфира. По окончании добавления перемешивают еще 20 мин, после чего осторожно, по каплям, добавляют 30 мл воды. Органический слой отделяют, в из водной фазы продукт дополнительно экстрагируют эфиром (3x20 мл). Объединенный экстракт сушат сульфатом натрия и упаривают, остаток кристаллизуют из гексана. По спектральным данным и температуре плавления образец идентичен синтезированному ранее [7] другим методом I-бензил-3а,4а-дигидрокси-3е,4е-диметил-6е-фенилпиперидину.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кашицкий С.В. // Журнал эволюционной биохимии и физиологии, 1987.- Т.23, N 5.- С.593-599.
2. Nowak G. // Journal of Chromatography, 1990.- V.505, N 2.- P.417-423.
3. Kuroban S.M., La Voie E.J., Branfman A.R. et al. // Journal of American Chemical Society, 1977.- V.99, N 9.- P. 3199-3201.
4. Taylor C.R., Shaulfer H.F. // Патент США N 4508724, С.А., 1985.- V.103: 53969w.
5. Органические реакции, сб. 8.-М.: Изд. Ил. лит., 1956.-С. 459-560.
6. Звонков А.М., Кузьменко Н.М., Станшевский Л.С. // Химия гетероциклических соединений, 1982.- N 5.- С. 679-683.
7. Звонков А.М. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук.- М., 1990.

УДК 834.0.863.9:547.724.1

Т. П. Цедрик, доцент

#### ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ДРЕВЕСИНЫ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФУРФУРОЛА

The process of the wood destruction in conditions of the thermocatalytic treatment by water steam was studied. The dependence of the rate formation and the yield of the furfural on kinetics values of the process was established.

Фурфурол получают из пентозансодержащего сырья при термокаталитической обработке его водяным паром. Образование фурфурола из пентозанов растительного сырья является многостадийной гетерогенной реакцией, осложненной массовыми процессами. Экспериментальную оценку кинетических характеристик проводят обычно по продумкам, выделенным на промежуточных стадиях процесса, либо по показателям в конце процесса. Экспериментальные значения констант скорости суммарного процесса являются не истинными, а эффективными величинами [1]. Однако именно эффективные значения констант скорости суммарной реакции образования фурфурола позволяют дать конкретную оценку технологического процесса его получения.

Для изучения влияния условий термокаталитической обработки сырья водяным паром на выход фурфурола и деструкцию полисахаридов в целлюлозине была создана установка, позволяющая моделировать режимные параметры получения фурфурола из растительного сырья в промышленных условиях. Установка состоит из автоклава, пароперегревателя, реактора, холодильника и приемника.

Пропитанную катализатором древесину загружали в реактор, подогретый до нужной температуры, герметизировали и через нижний штуцер подавали перегретый водяной пар. Фурфурол содержимые пары из реактора направляли в холодильник для конденсации. Количественный анализ фурфурола в конденсате проводили методом газо-жидкостной хроматографии. В полученном остатке после отгонки фурфурола (целлюлозине) определяли содержание [2] легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛПС, ТПС).

Данные по изучению изменения полисахаридного состава