

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ  
ОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ**

Том VIII

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Ленинград · 1972

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

УДК 547.45

77.447

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
 $\alpha,\beta$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

X. ОКИСЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛИДЕНАЛКОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ

И. Г. Тищенко, Л. С. Новиков, И. И. Корсаки

Жидкофазным окислением в мягких условиях моно- и диалкоксипроизводных изобутилиденацетофенона молекулярным кислородом в присутствии иницирующих добавок получены гидроперекиси с перекисной группой в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи. Исследована кинетика этой реакции.

Ранее [1] мы показали, что при низкотемпературном окислении молекулярным кислородом изобутилиденацетофенона и его гомологов в жидкой фазе образуются с высоким выходом соответствующие  $\gamma$ -гидроперекиси. В настоящей работе изучено автоокисление 4-метил-1-(4-метоксифенил)-2-пентен-1-она (Ia), 4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-она (Iб), 4-метил-1-(2,4-диметоксифенил)-2-пентен-1-она (Iв) при 30–50° в присутствии резината марганца и других добавок (табл. 1). При этом установлено, что окисление названных кетонов (Ia–в) протекает аналогично, с внедрением кислорода в аллильное положение, и приводит к образованию третичных гидроперекисей (II–IV).

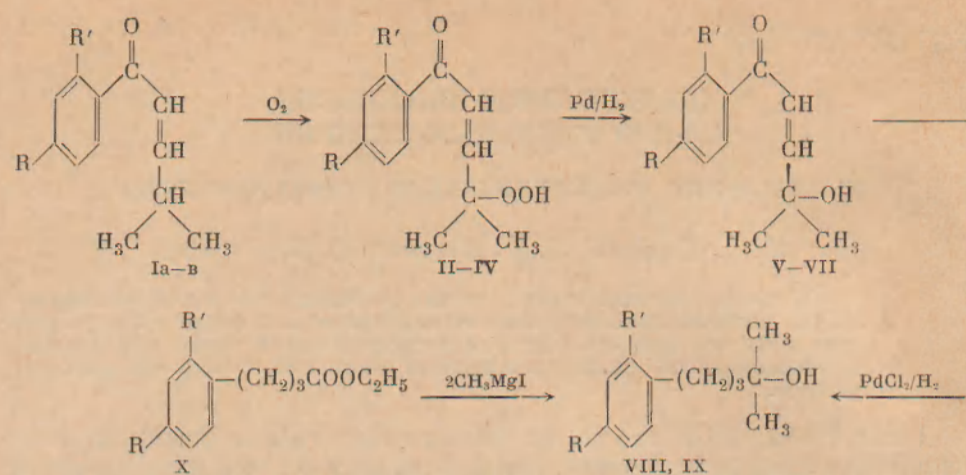
Таблица 1

Сравнительная скорость окисления изобутилиденалкоксиацетофенонов (Ia–б) и накопление гидроперекисей в присутствии 0.05 вес.% добавок солей (30°, глубина превращения 20%)

Добавки	4-Метил-1-(4-метоксифенил)-2-пентен-1-он		4-Метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-он	
	$v_{\text{макс.}} \cdot 10^{-4}$	содержание гидроперекиси, %	$v_{\text{макс.}} \cdot 10^{-4}$	содержание гидроперекиси, %
Ацетат Со	5.4	19.8	5.8	19.7
Бутират Со	7.5	19.8	6.9	19.8
Стеарат Со	8.6	19.7	9.2	19.8
Ацетат Мп	6.7	19.9	6.6	19.9
Бутират Мп	9.8	20.0	10.6	20.1
Стеарат Мп	9.5	19.9	10.5	20.0
Резинат Мп	11.5	20.1	11.9	20.0

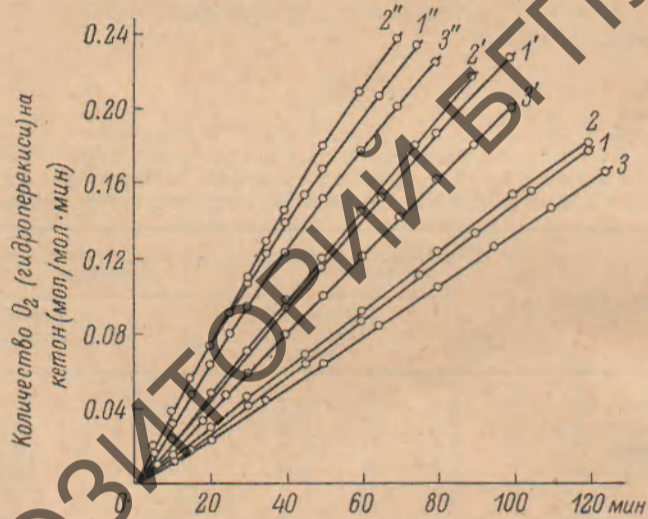
Примечание. В отсутствие иницирующих добавок заметного окисления не наблюдается.  
 $v_{\text{макс.}}$  — максимальная скорость окисления (количество поглощенного  $O_2$  на кетон, ммоль/мин).

Направление кислородной атаки по метиновой группе подтверждено селективным и исчерпывающим восстановлением полученных гидроперекисей до соответствующих непредельных (V–VII) и предельных (VIII, IX) спиртов, ИК-спектрами, а также встречным синтезом на примере 2-метил-5-(4-метоксифенил)-2-пентанола (VIII) реакцией этилового эфира  $\gamma$ -(4-метоксифенил)масляной кислоты (X) с метилмагниййодидом. ИК-спектры соединений (II–VII) имеют следующие характеристические частоты: 1670–1665 ( $\nu$  C=O), 1625–1620 ( $\nu$  C=C), 1605–1600 (валентные колебания бензольного кольца) и 990  $cm^{-1}$ , принадлежащую —C=C—связи (транс) [2]. Валентные колебания гидроксильной группы проявляются в спектрах в виде двух полос: широкой — в области 3360–3350 для (II–IV), 3470–3460  $cm^{-1}$  для (V–VII), обусловленной межмолекулярной водородной связью, и узкой — 3540 (II–IV), 3610  $cm^{-1}$  (V–VII),



$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (Ia, II, V, VIII, X);  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{R}' = \text{H}$  (Ib, III, VI, IX);  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3\text{O}$  (IV, VII).

соответствующей поглощению группы OH, не связанной водородной связью. В ИК-спектрах гидроперекисей (II—IV) содержится слабая полоса в области  $890\text{--}885\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\text{—O—O—}$



Кинетические кривые поглощения кислорода и накопления гидроперекиси при автоокислении  $0.05\text{ г-мол}$  изобутилиденалкоксиацетофенонов в присутствии  $0.01\text{ г}$  резината марганца.

1, 1' — 4-метил-1-(4-метоксифенил)-2-пентен-1-он при 30, 40, 50° соответственно, 2, 2', 2'' — 4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-он (то же), 3, 3', 3'' — 4-метил-1-(2,4-диметоксифенил)-2-пентен-1-он (то же).

связи [3, 4]. При переходе от гидроперекисей к предельным спиртам наблюдается исчезновение полос  $\nu\text{ C=O}$ ,  $\nu\text{ C=C}$  и смещение полосы  $\nu\text{ O—H}$  в область  $3400\text{ см}^{-1}$ .

Скорость окисления исследованных изобутилиденалкоксиацетофенонов в большей степени зависит от природы иницирующих добавок и особенно заметно возрастает в присутствии резината марганца (табл. 1), причем накопление гидроперекиси полностью соответствует поглощенному кислороду (см. рисунок). Из температурной зависимости скоростей окисления в аррениусовских координатах при концентрации резината марганца  $3 \cdot 10^{-4}\text{ мол/мол}$  кетона вычислены эффективные энергии активации, оказавшиеся равными для (Ia) — 7.8, (Ib) — 8.4 и (Iв) — 8.0 ккал/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

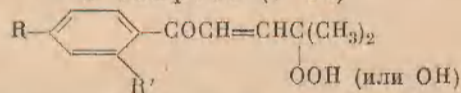
ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в области 3700—2800 (призма — LiF) и 1800—800  $\text{см}^{-1}$  (призма — NaCl) веществ (II—VI) в растворе хлороформа ( $c$  0.1 м.,  $d$  0.26 мм), спиртов (VII—IX) — в жидких пленках.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Непредельные кетоны (Ia—в) получены конденсацией алкоксизамещенных ацетофенонов с изомасляным альдегидом [5]: (Ia), т. кип. 123—125° (0.5 мм), т. пл. 40—41°; (Iб), т. кип. 135—137° (0.5 мм), т. пл. 46—47°; (Iв), выход 72.0%, т. кип. 167—168° (4 мм),  $d_4^{20}$  1.0931,  $n_D^{20}$  1.5540,  $M_{rD}$  68.50, выч. 66.08. Найдено %: С 71.35, 71.61; Н 7.72, 7.90.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 71.79; Н 7.69. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 179—180° (этилацетат).

Окисление перекристаллизованных или свежеперегнанных в атмосфере азота кетонов проводили в термостате при постоянном встряхивании реакционной смеси в пределах колебания температуры 0.05—0.1°. Кислород использовали технический и сушили плавленым едким кали и пятиокисью фосфора. О кинетике окисления судили по количеству поглощенного кислорода и накоплению гидроперекиси, количества которой определяли титрованием пробы хлористым оловом [6]. Состав оксидата контролировали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

Таблица 2

Свойства синтезированных гидроперексидов (II—IV) и спиртов (V—IX)



№ соединения	R	R'	Выход, %	Т. пл. (бензол-гексан), т. кип. ( $p$ , мм)	Найдено %		Формула	Вычислено %	
					С	Н		С	Н
II	$\text{CH}_3\text{O}$	H	65	73.5—74°	65.95, 65.55	6.61, 6.45	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$	66.10	6.78
III	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	H	88	100—100.5	67.02, 67.35	7.15, 7.23	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	67.20	7.20
IV	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O}$	70	67.5—68	63.10, 62.98	6.60, 6.55	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$	63.16	6.77
V	$\text{CH}_3\text{O}$	H	86	59—59.5	70.65, 70.75	7.01, 7.15	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$	70.91	7.27
VI	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	H	95	66.5—67	71.82, 72.08	7.72, 7.96	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$	71.79	7.69
VII <sup>a</sup>	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{O}$	66	—	66.86, 66.98	7.31, 7.47	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	67.20	7.20
VIII <sup>b</sup>	$\text{CH}_3\text{O}$	H	57	105—106(0.3)	74.93, 74.81	9.72, 10.02	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$	75.00	9.61
IX <sup>b</sup>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	H	56	148—149(0.7)	75.75, 76.00	9.79, 10.16	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	75.67	9.91

Примечание. а)  $d_4^{20}$  1.1461,  $n_D^{20}$  1.5612,  $M_{rD}$  70.63, выч. 67.60. б)  $d_4^{20}$  1.0099,  $n_D^{20}$  1.5143,  $M_{rD}$  62.03, выч. 61.80.  $\alpha$ -Нафталин, т. пл. 88.5—89° (CCl<sub>4</sub>-гексан). Найдено %: N 3.69, 3.90.  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}$ . Вычислено %: N 3.71. в)  $d_4^{20}$  0.9983,  $n_D^{20}$  1.5108,  $M_{rD}$  66.60, выч. 66.42.

4-Гидроперокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-оны (II—IV, табл. 2). 0.1 г-мол кетона (Ia—в) в 25—30 мл очищенного этилацетата окисляли при 40° в присутствии 0.1 вес. % резината марганца до 70—90% превращения в расчете на гидроперекись. После отгонки растворителя кристаллизацией оксидата (смесь бензол-гексан) выделяли соответствующие гидроперекиси в виде белых игольчатых кристаллов.

4-Гидрокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-оны (V—VII, табл. 2). 0.02 г-мол гидроперекиси (II—IV) и 0.05 г палладиевой черни в 50 мл этанола встряхивали в атмосфере водорода при 0°. После поглощения 1 мол-экв водорода гидрирование прерывали, катализатор

отфильтровывали и после удаления растворителя остаток в случае кетоспиртов (V, VI) кристаллизовали из смеси бензол—гексан, а кетоспирт (VII) выделяли методом хроматографирования на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси бензола с эфиром (1 : 2).

2-Метил-5-арил-2-пентанола (VIII, IX, табл. 2). 0.02 г-мол перекисей (II—IV) в 50 мл ацетона гидрировали в присутствии 10 мл 1.5% солянокислого раствора хлористого палладия при комнатной температуре. По поглощении 4 мол-экв водорода (1.98—2.00 л) гидрирование практически прекращалось. Катализатор отфильтровывали, фильтрат разбавляли водой и продукт извлекали бензолом. Объединенные вытяжки последовательно промывали раствором бикарбоната натрия, водой и после отгонки бензола остаток фракционировали в вакууме.

Встречный синтез 2-метил-5-(4-метоксифенил)-2-пентанола (VIII). Из 4.9 г магния, 28.5 г иодистого метила и 22.2 г (X) (т. кип. 161—162° при 3.5 мм,  $n_D^{21}$  1.5010) получили 14.5 г (70%) продукта с т. кип. 120° (1.5 мм),  $n_D^{20}$  1.5137,  $\alpha$ -нафтилуретан которого имел т. пл. 88—88.5° (четырёххлористый углерод—гексан) и не дал депрессии температуры плавления с аналогичным производным карбинола (VIII), полученного гидрогенолизом гидроперекиси (II) над хлористым палладием.

#### Литература

- [1] И. Г. Тищенко, Л. С. Новиков, Л. С. Ставишевский, ЖОрХ, 5, 301 (1969). — [2] С. В. Цукерман, Ю. П. Суворов, В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 38, 524 (1968). — [3] Е. М. Козлов, А. И. Шрейберт, А. П. Хардиц, В. И. Ермарченко, ЖОрХ, 5, 427 (1969). — [4] Г. А. Петровская, М. Р. Виленская, И. П. Мамчур, Т. И. Юрженко, ЖОрХ, 6, 2231 (1970). — [5] Л. С. Новиков, И. Г. Тищенко, Весті АН БССР, сер. хим.; № 5, 79 (1970). — [6] И. Г. Тищенко, Л. С. Ставишевский, сб. I, «Жидкофазное окисление непредельных органических соединений», изд. МВССО БССР, Минск, 133 (1961).

Поступило 30 III 1971

Белорусский  
государственный университет  
имени В. И. Ленина

Журнал органической химии  
том VIII, вып. 4 (1972)

УДК 547.472+547.398+66.095.11

### ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРАЗИДЫ ОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

#### LXXXI. ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫЕ БЕНЗОИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛГИДРАЗИДОВ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

И. С. Бардинский, Л. С. Никулина, Г. И. Поповская, Л. В. Мостовая

При взаимодействии арилгидразидов диарил-, диалкилгликолевых кислот с бензоилхлоридом, замещенным в орто-положении  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , F, Br,  $\text{NO}_2$  группами, синтезированы не описанные в литературе  $\beta$ -орто-замещенные бензоил- $\beta$ -арилгидразиды диарил- и диалкилгликолевых кислот. Изучены ИК-, УФ-спектры и спектры галохромных солей, выявлено влияние структуры на их характер.

Орто-заместитель в реагенте оказывает на ход реакции более сложное влияние, чем мета- или пара-заместитель, благодаря проявлению «орто-эффекта» [1]. Представляло интерес выяснить возможность получения орто-замещенных бензоильных производных арилгидразидов диарил- и диалкилгликолевых кислот и установить влияние природы орто-заместителя на скорость образования и свойства образующихся соединений.

Опыты показали, что при нагревании бензоильного раствора арилгидразида диарил- и диалкилгликолевой кислоты с орто-замещенным бензо-