

# ВЕСЦІ АКАДЭМІІ НАВУК БССР

---

СЕРЫЯ  
ХІМІЧНЫХ НАВУК

№ 5

Асобны адбітак



---

Мінск 1987

3. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А., Эрдман А. А., Прокопович В. П. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257, № 3. С. 647—651.  
 4. Ольдекоп Ю. А., Майер Н. А., Эрдман А. А., Прокопович В. П. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1983. № 1. С. 114—116.

Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
25.12.86

УДК 547.447

[И. Г. ТИЩЕНКО], В. А. МЕЖЕНЦЕВ, С. Г. СТЕПИН, Л. С. НОВИКОВ

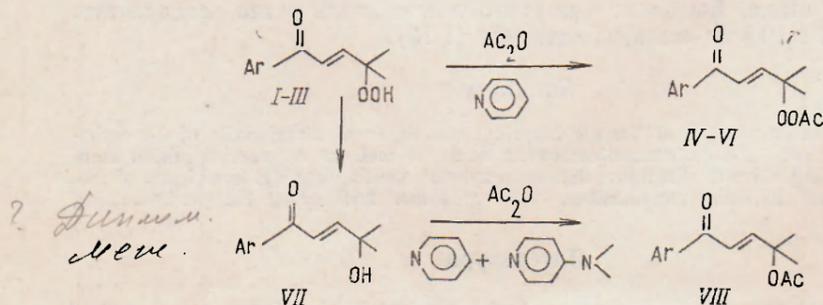
### γ-ПЕРАЦЕТАТЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

В последнее десятилетие значительно усилился интерес к полифункциональным пероксидам, что связано с рядом преимуществ при использовании их в качестве инициаторов радикальных процессов, а также возможностью получения на их основе различных радикалов — предшественников ряда полезных веществ [1, 2].

Важными объектами в химии пероксидов являются функционально замещенные перэфиры. Однако до настоящего времени исследования в ряду перэфиров, содержащих в алкильной части еноновый фрагмент, по существу ограничиваются *n*-пероксихинолэфирами — производными 2,6-ди- и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолов [3, 4].

В продолжение исследований по синтезу и изучению свойств полифункциональных пероксидов [5—7] в настоящей работе описан препаративный метод получения γ-перацетатов непредельных кетонов арилаллифатического ряда и проведена оценка иницирующей активности синтезированных γ-гидропероксидов и γ-перацетатов в процессе полимеризации метилметакрилата.

Доступные и стабильные 4-гидроперокси-4-метил-1-арил-2-пентен-1-оны I—III при взаимодействии с уксусным ангидридом в пиридине при комнатной температуре образуют перацетаты IV—VI с выходом до 93%. Методом ТСХ установлено, что в качестве побочных продуктов в небольшом количестве образуются соответствующие непредельные кетоны как результат частичного восстановления гидропероксидов. На примере 4-гидрокси-4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-она (VII) показано, что непредельные кетоны в отличие от гидропероксидов не ацилируются как в указанных выше условиях, так и при увеличении продолжительности и температуры реакции. В то же время установлено, что названные кетоны гладко ацилируются в присутствии в качестве катализатора 4-диметиламинопиридина. Так, соответствующий кетолу VII ацетат VIII в этом случае образуется с выходом 80%



где Ar = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (I, IV, VII, VIII), 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II, V), 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (III, VI).

веществ в четырех  
Spercord 75-IR.

Для полимериза  
чали дилатометрич  
0,01 моль/л с учет  
инициаторов. Коле  
рацию мономеров  
метрическим метод  
ских данных прово  
SR-56 после приве

Исходные гидро  
ны по ранее описа  
ты, близкие к лите

4-Ацетилперокс  
раствору 2,5 г 4-г  
(I) в 20 мл пирид  
живали при комна  
разбавляли водой  
водой, сушили сул  
остаток кристалли  
перацетата IV. Т  
C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Вычисле  
1675 см<sup>-1</sup> (C=O).  
J=7 Гц, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)  
с, CH<sub>3</sub>O), 6,73 (2H  
6,8 (2H, 2д, J=16

4-Ацетилперок  
тезирован с выхо  
аналогично приве  
%: C 64,5; H 6,7,  
δ, м. д.: 1,40 (6H,  
6,73 и 7,73 (4H,

4-Ацетилперок  
лучен аналогично  
Найдено, %: C 5  
H 5,3; Cl 12,5. C  
CH<sub>3</sub>C=O), 6,50  
(4H, 2д, J=9 Гц

4-Метил-1-(4-  
вору 1,7 г 4-гид  
20 мл пиридина  
бавляли 1,5 мл  
Реакционную см  
продукт экстраг  
фатом натрия, р  
зовали из смеси  
54—55 °С (эфир  
но, %: C 69,5; H  
Спектр ПМР, δ,  
1,90 (3H, с, CH  
2д, J=9 Гц—C  
транс).

The acylation  
to give the corre  
methylmetacrylate

Трокопович В. П. //

рокопович В. П. //

Поступила в редакцию  
25.12.86

Л. С. НОВИКОВ

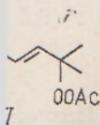
## ЕТОНОВ

Интерес к полифункциональ-  
ности при исследовании в  
процессах, а также  
радикалов — пред-

ставления функционально  
ности исследования в  
новый фрагмент, по-  
производными 2,6-

нению свойств поли-  
боте описан препара-  
ных кетонов арил-  
ующей активности  
в процессе полиме-

л-1-арил-2-пентен-1-  
дом в пиридине при  
I с выходом до  
эчных продуктов в  
непредельные ке-  
тропероксидов. На  
ген-1-она (VII) пе-  
ропероксидов не аци-  
увеличении продол-  
а установлено, что  
ни в качестве ката-  
лющий кетолу VII



$C_{16}H_{20}O_5$  (II, V), 4-Cl—

веществ в четыреххлористом углероде сняты на спектрофотометре Spereord 75-IR.

Для полимеризации использовали свежеперегнанный метилметакрилат, предварительно очищенный от ингибиторов. Полимеризацию изучали дилатометрическим методом при концентрации пероксидов I, IV 0,01 моль/л с учетом поправки на термическую полимеризацию без инициаторов. Колебания температуры не превышали 0,02 °С. Концентрацию мономеров при температуре полимеризации определяли дилатометрическим методом в присутствии гидрохинона. Обработку кинетических данных проводили методами математической статистики на ЭКВМ SR-56 после приведения уравнения Аррениуса к виду  $y = mx + c$ .

Исходные гидропероксиды I—III и непредельный кетол VII получены по ранее описанным методикам и имели физико-химические константы, близкие к литературным [5, 10].

**4-Ацетилперокси-4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-он (IV).** К раствору 2,5 г 4-гидроперокси-4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-она (I) в 20 мл пиридина прибавляли 1,5 мл уксусного ангидрида и выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Реакционную смесь разбавляли водой, продукт экстрагировали этилацетатом, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме, а остаток кристаллизовали из смеси эфир—гексан. Получено 2,7 г (93,1%) перацетата IV. Т. пл. 62 °С (метанол). Найдено, %: С 65,9; Н 7,0.  $C_{16}H_{20}O_5$ . Вычислено, %: С 65,7; Н 6,9. ИК-спектр: 1780  $cm^{-1}$  (ООСО), 1675  $cm^{-1}$  (С=О), 890  $cm^{-1}$  (О—О). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,33 (т, 3Н,  $J=7$  Гц,  $CH_3CH_2$ ), 1,40 (6Н, с,  $(CH_3)_2C$ ), 1,90 (3Н, с,  $CH_3CO$ ), 3,93 (3Н, с,  $CH_3O$ ), 6,73 (2Н, д,  $J=9$  Гц) и 7,76 (2Н, д,  $J=9$  Гц) — ароматические, 6,8 (2Н, 2д,  $J=16$  Гц,  $CH=CH$ -транс).

**4-Ацетилперокси-4-метил-1-(4-метоксифенил)-2-пентен-1-он (V).** Синтезирован с выходом 79,3% из гидропероксида II и уксусного ангидрида аналогично приведенному выше. Т. пл. 54—55 °С (метанол). Найдено, %: С 64,5; Н 6,7.  $C_{15}H_{18}O_5$ . Вычислено, %: С 64,7; Н 6,5. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,40 (6Н, с,  $(CH_3)_2C$ ), 1,87 (3Н, с,  $CH_3C=O$ ), 3,73 (3Н, с,  $CH_3O$ ), 6,73 и 7,73 (4Н, 2д,  $J=9$  Гц— $C_6H_4$ ), 6,85 (2Н, 2д,  $J=16$  Гц,  $CH=CH$ ).

**4-Ацетилперокси-4-метил-1-(4-хлорфенил)-2-пентен-1-он (VI).** Получен аналогично соединению IV с выходом 70%. Т. пл. 51 °С (метанол). Найдено, %: С 59,2; Н 5,4; Cl 12,4.  $C_{14}H_{15}ClO_4$ . Вычислено, %: С 59,6; Н 5,3; Cl 12,5. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,40 (6Н, с,  $(CH_3)_2C$ ), 1,90 (3Н, с,  $CH_3C=O$ ), 6,50 (2Н, 2д, АВ-система,  $J=16$  Гц,  $CH=CH$ ), 7,28 и 7,73 (4Н, 2д,  $J=9$  Гц— $C_6H_4$ ).

**4-Метил-1-(4-этоксифенил)-4-ацетокси-2-пентен-1-он (VIII).** К раствору 1,7 г 4-гидрокси-4-метил-1-(4-этоксифенил)-2-пентен-1-она (VII) в 20 мл пиридина при перемешивании при комнатной температуре прибавляли 1,5 мл уксусного ангидрида и 0,3 г 4-диметиламинопиридина. Реакционную смесь выдерживали в течение суток, разбавляли водой, продукт экстрагировали этилацетатом, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме и остаток кристаллизовали из смеси эфир—гексан. Получено 1,6 г (80%) ацетата VIII. Т. пл. 54—55 °С (эфир—гексан). Найдено, %: С 69,4; Н 7,2.  $C_{16}H_{20}O_4$ . Вычислено, %: С 69,5; Н 7,3. ИК-спектр: 1720  $cm^{-1}$  (ОС=О), 1675 (С=О). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,33 (3Н, т,  $J=7$  Гц,  $CH_3CH_2$ ), 1,50 (6Н,  $(CH_3)_2C$ ), 1,90 (3Н, с,  $CH_3C=O$ ), 3,93 (2Н, кв,  $J=7$  Гц,  $CH_2CH_3$ ), 6,73 и 7,73 (4Н, 2д,  $J=9$  Гц— $C_6H_4$ ), 6,80 (2Н, 2д, АВ-система,  $J=16$  Гц,  $CH=CH$ -транс).

## Summary

The acylation of 4-hydroperoxy-4-methyl-1-aryl-2-pentene-1-ones by acetic anhydride to give the corresponding peroxyethers is described. The kinetics of polymerization of methylmetacrylate in the presence of the synthesized peroxides has been studied.

### Литература

1. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М., 1979. 392 с.
2. Девис Д., Перрей М. Свободные радикалы в органическом синтезе. М., 1980. 208 с.
3. Nishinaga A., Nakamura K., Matsuura T. // Tetrah. Lett. 1978. N 38. P. 3557—3560.
4. Nishinaga A., Nakamura K., Matsuura T. // J. Org. Chem. 1983. Vol. 48, N 21. P. 3700—3703.
5. Тищенко И. Г., Новиков Л. С., Корсак И. И. // ЖОрХ. 1972. Т. 8, вып. 3. С. 727—730.
6. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1980. Т. 16, вып. 5. С. 1108—1109.
7. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1979. Т. 15, вып. 10. С. 2221—2222.
8. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических перекисных соединений. М., 1978. С. 280.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. 614 с.
10. Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1972. № 3. С. 55—58.

НИИ физико-химических проблем БГУ  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
15.12.86

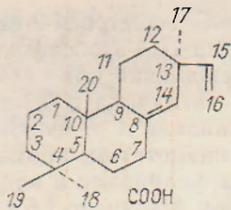
УДК 547.398.1

А. С. ДЕГТЯРЕНКО, Т. И. ПЕХК, С. А. МАХНАЧ, К. Ф. СМИРНОВА

#### СОЛИ 3-АМИНО-2-ОКСИПРОПИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Полученные на основе дигидроабетиновой кислоты соли 3-амино-2-оксипропиловых эфиров обладали высокими антимикробными и фунгицидными свойствами [1]. Они хорошо растворимы в воде, перспективны для многостороннего применения.

Нами синтезированы соли 3-амино-2-оксипропиловых эфиров пимаровой кислоты. Пимаровая кислота представляет собой трициклическую монокарбоновую кислоту, углеводородный радикал ее образует частично гидрированный фенантрен, замещенный винильной и метильными группами



Карбоксильная группа в пимаровой кислоте непосредственно соединена с асимметрическим углеродным атомом С<sub>4</sub>. Из-за пространственных затруднений и положительного индукционного эффекта соседних групп реакционная способность карбоксильной группы слабая. Поэтому синтез сложных эфиров прямой этерификацией аминоспиртами затруднен.

Синтез 3-амино-2-оксипропиловых эфиров пимаровой кислоты осуществляли реакцией глицидилового эфира пимаровской кислоты со вторичными аминами: пиперидином, морфолином, диэтилазином, диэтиламином. Глицидиловый эфир пимаровой кислоты получен окислением карбоксилат-иона α-эпихлоргидрином (3-хлор-1,2-эпоксипропа-

3  
Докл.  
4  
Вестн  
Инст.  
УДК  
Е  
цион  
зова  
возм  
шест  
Е  
заме  
ряду  
сущ  
ди-1  
Е  
фун  
рати  
алис  
синт  
риза  
Д  
оны  
ком  
93%  
небо  
толь  
прил  
каза  
лиру  
жит  
назв  
лиза  
ацет

где  
С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>