

## Библиографические ссылки

1. **Аюпова А.Г.** Синтез замещенных 1-изопропенил- и 1-алкилбензимидазолов / А. Г. Аюпова, Г. Ш. Кадыров, К. Сейтаниди // Химия гетероцикл. соед. – 1974. – № 2. – С. 235–237.
2. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М., 1963. – 592 с.
3. Взаимодействие 4-метил-1,2-фенилендиамин с ацетоуксусным эфиром / А. Н. Кост, З. Ф. Соломко, Н. М. Приходько, С. С. Тетерюк // Химия гетероцикл. соед. – 1971. – № 11. – С. 1556–1560.
4. **Вульфсон Н.С.** Масс-спектрометрия органических соединений / Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая. – М., 1986. – 312 с.
5. **Гапонов А.А.** Ацилирование 4-фенил-2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинона-2 / А. А. Гапонов. – Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2001. – Вип. 6. – С. 64–66.
6. **Гапонов А.А.** Взаимодействие производных 4-фенил-2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинона-2 с уксусным ангидридом / А. А. Гапонов // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Хімія. – 2004. – № 10. – С. 62–64.
7. **Наканиси К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М., 1965. – 209 с.
8. **Пуоджюнайте Б. А.** Превращение дигидро-1,5-бензодиазепинонов-2 под действием уксусного ангидрида / Б. А. Пуоджюнайте, Р. А. Янчене, П. Б. Терентьев. – Химия гетероцикл. соединений. – 1988. – № 3. – С. 380–385.
9. Синтез и масс-спектры 2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинтионов-2 / З. Ф. Соломко, П. А. Шарбатян, А. А. Гапонов, В. И. Авраменко // Химия гетероцикл. соед. – 1990. – № 3. – С. 396–400.
10. **Achour R.** Syntheses des benzimidazo [1,2-a] benzimidazoles a partir des benzodiazepine-1,5-ones-2 / R. Achour, R. Zniber. – Bull. Soc. Chim. Belg. – 1987. – Vol. 96, № 10. – P. 787–792.

Надійшла до редколегії 02.06.08

УДК 547.536

А. А. Анищенко, А. В. Плетенец, В. В. Малин

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*

### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СИНТЕЗА АЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРЕНОВ

Доведено, що електрофільне іпсо-заміщення однієї з трет-бутильних груп у п-ді-трет-бутилбензолі в умовах реакції Фріделя-Крафтса відбувається більш селективно за ацетилювання трет-бутилбензолу за тих самих умов.

Процессы электрофильного ипсо-замещения в аренах достаточно хорошо известны [1]. Как правило, процессы такого типа рассматриваются, как «побочные», которые приводят к сокращению выхода целевых продуктов.

Для получения ацетильных производных аренов чрезвычайно широко используется реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Несмотря на громадное количество работ, посвященных этой реакции, исследование особенностей ее протекания по прежнему остается актуальным.

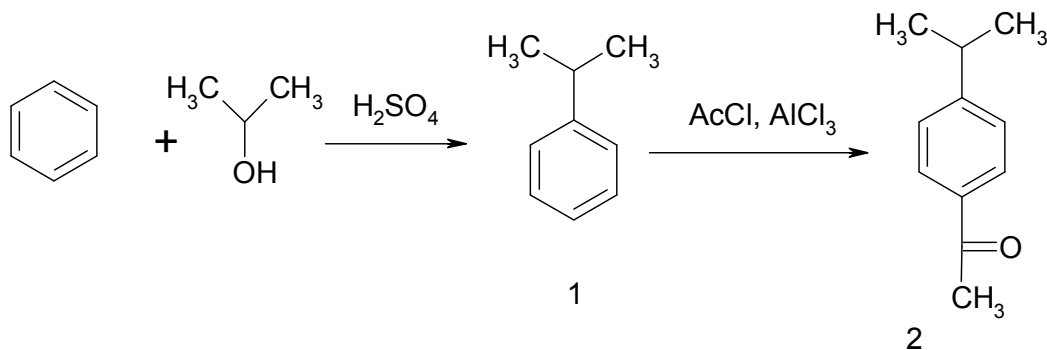
Перед нами стояла задача наработки ацетильных производных аренов с целью дальнейшего окисления до арилглиокселей. Одним из направлений наших

---

© А. А. Анищенко, А. В. Плетенец, В. В. Малин, 2008

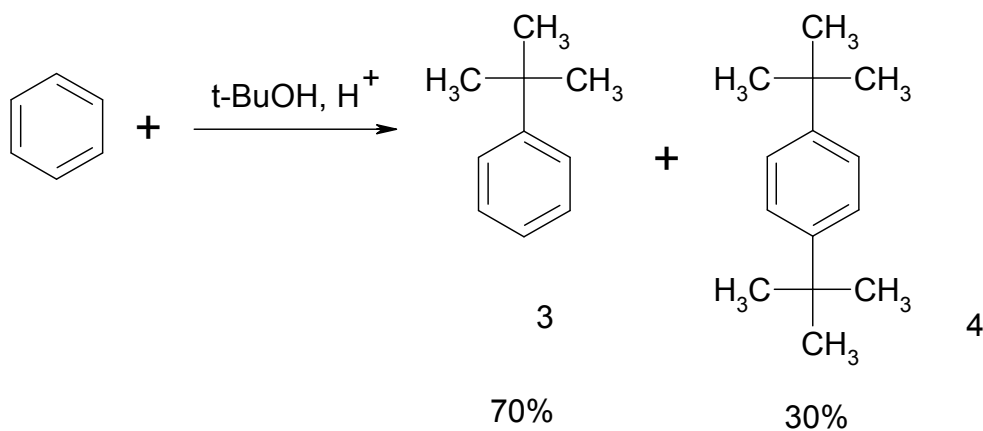
исследований стал синтез глиокселей, содержащих в *para*-положении к глиоксальному фрагменту алкильные группы (метильную, изопропильную, *трет*-бутильную).

Синтез арилглиокселей, содержащих разветвленный алкильный фрагмент, проводили по схеме: алкилирование бензола спиртом в кислой среде, ацетилирование соответствующего продукта по Фриделю-Крафтсу. По этой схеме нами был наработан *изо*-пропил-ацетофенон (2).



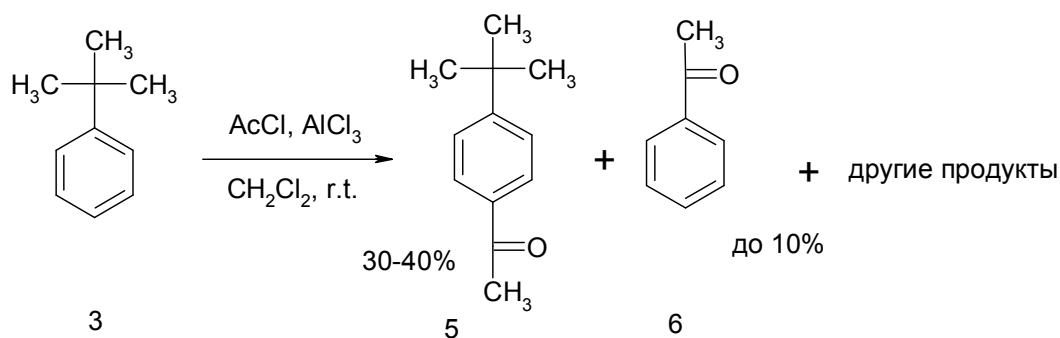
Контроль за обеими стадиями процесса проводился с помощью ГЖХ.

Прямое распространение данной схемы на синтез *p-трет*-бутилацетофенона оказалось невозможным. Так в результате алкилирования бензола *трет*-бутанолом были выделены значительные (до 30 %) количества *p*-ди-*трет*-бутилбензола (4). Контроль за этой стадией с помощью ГЖХ показал, что проведение алкилирования в более мягких условиях, при комнатной температуре позволяет незначительно (до 25 %) снизить выход побочного продукта (4).

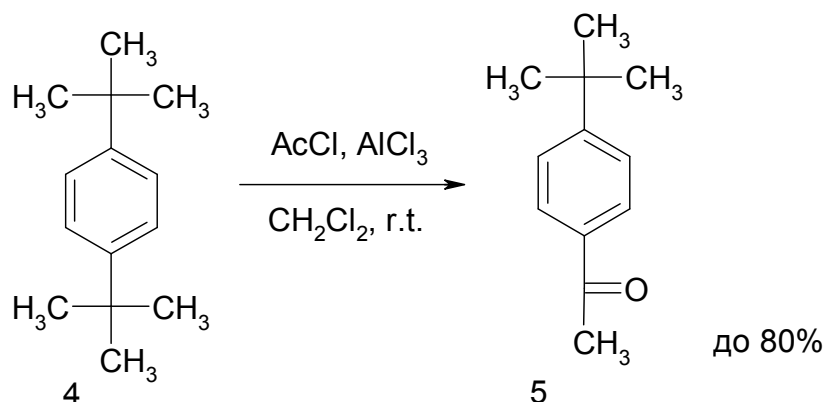


Ацетилирование же (3) в условиях реакции Фриделя-Крафтса происходит с низкой селективностью. *p-трет*-Бутилацетофенон (5) нами был выделен с выходом не более 40 %.

Исследование последней реакции методом ГЖХ фиксирует 8 продуктов, среди которых обнаружено до 10 % ацетофенона (6). Образование (6) может быть объяснено протеканием *inco*-замещения *трет*-бутильного фрагмента ацетилирующим реагентом.



Это наблюдение позволило нам предположить, что ацелирование (4) должно быть эффективным методом синтеза (5).



И действительно, при ацелировании *p*-ди-*tert*-бутилбензола (4) эквимольным количеством хлористого ацетила в условиях реакции Фриделя-Крафтса реакция протекает гораздо более селективно, чем ацелирование *tert*-бутилбензола и целевой кетон (5) выделен с выходом до 80 %.

### Экспериментальная часть

**ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ (КУМОЛ) (1).** К раствору 400 мл 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляют 53 мл (0,64 моль) бензола. Образовавшуюся смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании добавляют 25 мл (0,31 моль) изопропанола. Реакционную смесь нагревают 45–50 °С в течении 8 ч. Охлаждают до комнатной температуры, верхний слой отделяют, нижний промывают бензолом 2\*50 мл. Органическую часть объединяют, нейтрализуют раствором соды, сушат хлористым кальцием. Бензол упаривают на ротонном испарителе, остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса, собирают фракцию 79–85 °С. Выход 52 г, (72 %).

***p*-ИЗОПРОПИЛАЦЕТОФЕНОН (2).** В 25 мл сухого хлористого метилена при перемешивании и охлаждении (–10–12 °С) растворяют 23 г (0,17 моль) безводного хлористого алюминия. Образовавшуюся смесь выдерживают при данной температуре 10–15 мин., после чего прикапывают раствор 6,7 мл (0,095 моль) хлористого ацетила в 15 мл хлористого метилена, спустя 15 мин к образовавшейся смеси приливают 12 мл (0,086 моль) кумола в 25 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают, медленно поднимая ее температуру до 20–21 °С. Контроль за

ходом реакции осуществляют с помощью ГЖХ. Реакцию ведут 10–12 часов до исчезновения пика кумола. Образовавшуюся смесь осторожно выливают на лед 150–200 г, оставляют на 0,5–1 ч при 20–21 °С. Нижний, темный слой отделяют, водный слой промывают хлористым метиленом 2\*50 мл органические экстракты объединяют, нейтрализуют водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  до слабощелочной среды, сушат хлористым кальцием. Хлористый метилен упаривают на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме форвакуумного насоса, собирают фракцию 119–122 °С. Выход 10,5 г, (75 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,27 (д, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ,  $J = 7,2$  Гц); 2,59 (с, 1H,  $\text{C}(\text{O})\underline{\text{CH}_3}$ ); 2,95 (септ, 1H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 7,2$  Гц); 7,31 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{3,5}$ ,  $J = 8,1$  Гц); 7,91 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$ ,  $J = 8,1$  Гц).

**АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ТРЕТ-БУТАНОЛОМ. СИНТЕЗ ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА (3) И п-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА (4).** К раствору 400 мл 80 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляют 44 мл (0,51 моль) бензола. Образовавшуюся смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании добавляют 23 мл (0,31 моль) изопропанола. Реакционную смесь интенсивно перемешивают при температуре 30–35 °С в течении 8 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют с помощью ГЖХ. Реакцию ведут до исчезновения пика изопропанола. Отделяют верхний органический слой, нижний промывают бензолом 2\*50 мл. Органическую часть объединяют, нейтрализуют раствором соды, сушат хлористым кальцием. Бензол упаривают на роторном испарителе, остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса, собирают фракцию 120–125 °С. Выход 26 г (71 %). В кристаллическом остатке после перегонки остается (4). бесцветные кристаллы, т.пл. 236–237 °С Выход 16 г (26 %).

**п-ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОФЕНОН (5) СИНТЕЗ ИЗ ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ.** В 25 мл сухого хлористого метилена при перемешивании и охлаждении (–10–12 °С) растворяют 31 г (0,22 моль) безводного хлористого алюминия. Образовавшуюся смесь выдерживают при данной температуре 10–15 мин., после чего прикапывают раствор 9,2 мл (0,13 моль) хлористого ацетила. Через 15 мин. перемешивания к образовавшейся смеси приливают раствор 17,5 мл (0,11 моль) трет-бутилбензола в 25 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают, медленно поднимая ее температуру до 20–21 °С. Контроль за ходом реакции осуществляют с помощью ГЖХ. Реакцию ведут 10–12 часов до исчезновения пика трет-бутилбензола. Образовавшуюся смесь осторожно выливают на лед 150–200 г, оставляют на 0,5–1 ч при 20–21 °С. Нижний, темный слой отделяют, водный слой промывают хлористым метиленом 2\*50 мл органические экстракты объединяют, нейтрализуют водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  до слабощелочной среды, сушат хлористым кальцием. Хлористый метилен упаривают на роторном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме форвакуумного насоса, собирают фракцию 130–132 °С. Выход 6,5 г (39 %). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,34 (с, 9H,  $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ); 2,59 (с, 1H,  $\text{C}(\text{O})\underline{\text{CH}_3}$ ); 7,48 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{3,5}$ ,  $J = 6,0$  Гц); 7,90 (д, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^{2,6}$ ,  $J = 6,0$  Гц).

**п-ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТОФЕНОН (5) СИНТЕЗ ИЗ п-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА.** В 10 мл сухого хлористого метилена при перемешивании и охлаждении (–10–12 °С) растворяют 3 г (0,022 моль) безводного хлористого алюминия. Образовавшуюся смесь выдерживают при данной температуре 10–15 мин., после чего прикапывают раствор 0,8 мл (0,011 моль) хлористого ацетила. Через 15 мин. перемешивания к образовавшейся смеси приливают раствор 2 г (0,011 моль) п-ди-трет-бутилбензола в 10 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают, медленно поднимая ее температуру до 20–21 °С. Контроль за ходом реакции осу-

ществляют с помощью ГЖХ. Реакцию ведут 10–12 часов до исчезновения пика п-ди-трет-бутилбензола. Образовавшуюся смесь осторожно выливают на лед 15–20 г, оставляют на 0,5–1 ч при 20–21 °С. Образовавшуюся смесь экстрагируют хлористым метиленом 2\*10 мл органические экстракты объединяют, нейтрализуют водным раствором NaHCO<sub>3</sub> до слабощелочной среды, сушат хлористым кальцием. Хлористый метилен упаривают на ротаторном испарителе. Выход 1,44 г (81 %).

**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА.** Контроль за ходом реакции осуществляли на ГЖ хроматографе Chrom 5. Стеклоанная колонка L = 2,5 м, d = 3 мм. Неподвижная фаза 10 % SE-30 на носителе Chromaton. Температура термостата 130 °С. Газ-носитель аргон, расход газаносителя 22–25 мл/мин. Детектор ПИД.

1. Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х т. Т. 2 / Г. Фойер. – М.: Мир, 1973. – 296 с.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 547. 783

В. В. Штамбург<sup>1</sup>, А. А. Анищенко<sup>1</sup>, Е. А. Клоц<sup>2</sup>, А. В. Мазепа<sup>3</sup>, Э. М. Ракипов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

<sup>2</sup>Кировоградский государственный педагогический университет

<sup>3</sup>Институт физической химии им. А.В. Богатского НАН Украины

## КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНИЛГЛИОКСАЛЯ С N-ЭТОКСИ-N'-ФЕНИЛМОЧЕВИНОЙ

Фенілглиоксаль конденсується з N-етокси-N'-фенілсечовиною з утворенням 3-етокси-1,5-ди(феніл)гідантоїну.

Арилглиоксали конденсируются с N-гидроксимочевинной в водной среде с образованием 3-гидрокси-5-арилгидантоинов [2,4] (схема 1). Механизм данной конденсации исследован нами в предыдущих сообщениях [2, 4]. Аналогичным образом, при конденсации фенилглиоксала с N-этоксимочевинной в органических растворителях образуется 3-этокси-5-фенилгидантоин [1, 3] (схема 1).

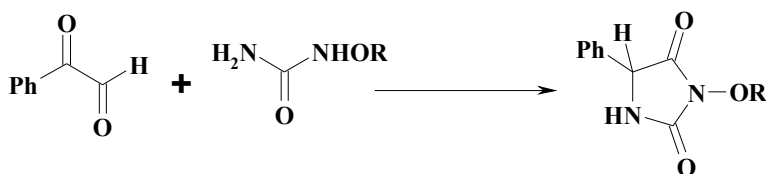


Схема 1. R = H, Et

В вышерассмотренных случаях второй атом азота N-гидрокси(этокси)-мочевинной не имел заместителей. Оставалось неясным, возможно ли образование 3-алкоксигидантоинов из арилглиоксали и N-алкоксимочевин при наличии в последних заместителей у второго атома азота. Устанавливая границы применимости данного способа получения N-гидрокси- и N-алкоксигидантоинов, мы изучили конденсацию фенилглиоксала с N-алкоксимочевинной, имеющей арильный заместителя у другого атома азота, с N-этокси-N'-фенилмочевинной **1**.

© В. В. Штамбург, А. А. Анищенко, Е. А. Клоц, А. В. Мазепа, Э. М. Ракипов, 2008