

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.

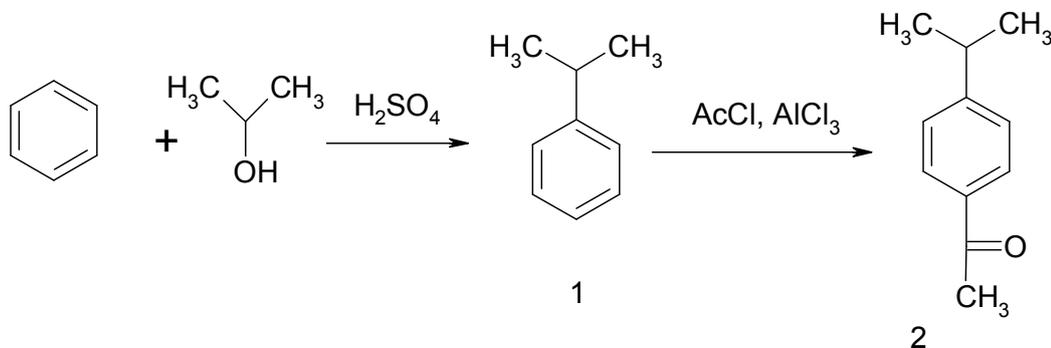
Для получения ацетильных производных аренов чрезвычайно широко используется реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Несмотря на громадное количество работ, посвященных этой реакции, исследование особенностей ее протекания по прежнему остается актуальным.

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

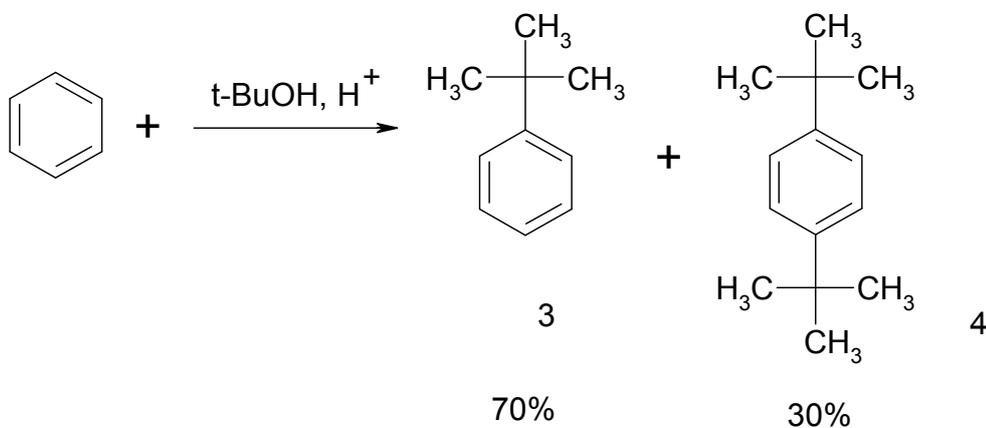
исследований стал синтез глиокселей, содержащих в *para*-положении к глиоксальному фрагменту алкильные группы (метильную, изопропильную, *tert*-бутильную).

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



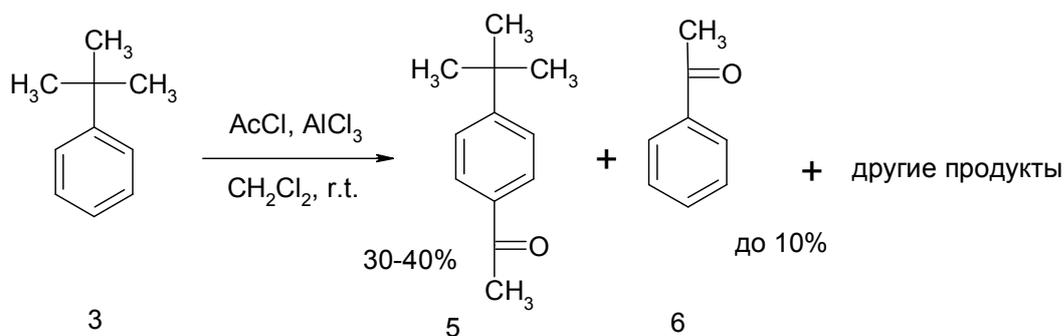
Контроль за обеими стадиями процесса проводился с помощью ГЖХ.

Прямое распространение данной схемы на синтез *p-tert*-бутилацетофенона оказалось невозможным. Так в результате алкилирования бензола *tert*-бутанолом были выделены значительные (до 30 %) количества *p*-ди-*tert*-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).

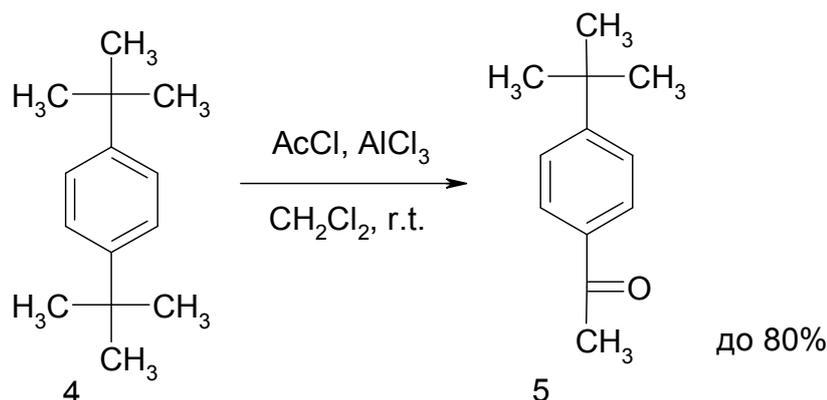


Ацелирование же (3) в условиях реакции Фриделя-Крафтса происходит с низкой селективностью. *p-tert*-Бутилацетофенон (5) нами был выделен с выходом не более 40 %.

Исследование последней реакции методом ГЖХ фиксирует 8 продуктов, среди которых обнаружено до 10 % ацетофенона (6). Образование (6) может быть объяснено протеканием *inco*-замещения *tert*-бутильного фрагмента ацелирующим 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 % H_2SO_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 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 ^1H (300 МГц, 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 % H_2SO_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 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 ^1H (300 МГц, 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 NaHCO₃ 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. Штамбург¹, А. А. Анищенко¹, Е. А. Клоц², А. В. Мазепа³, Э. М. Ракипов³

¹Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

²Кировоградский государственный педагогический университет

³Институт 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-этоксигидантоин [1, 3] (схема 1).

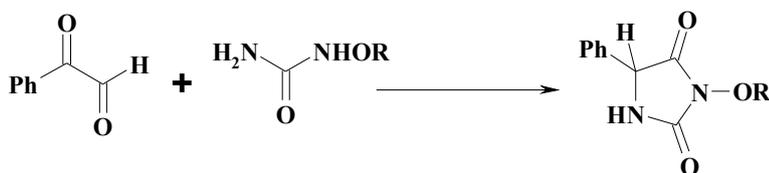


Схема 1. R = H, Et

В вышерассмотренных случаях второй атом азота N-гидрокси(этоксигидантоин) мочевины 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 заместитель у другого атома азота, с N-этоксигидантоинной **1**.

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