

Ереванский государственный университет
Ленинканский филиал Ереванского политехнического института

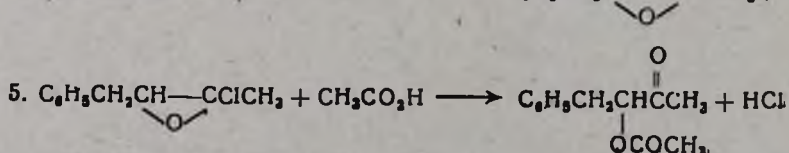
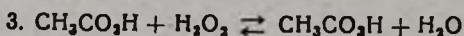
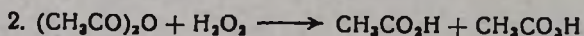
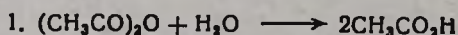
Поступило 27 X 1975

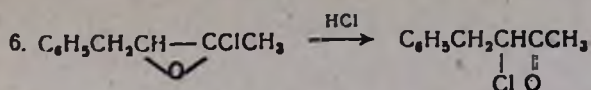
Исследовано окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 смесью перекиси водорода с уксусной ангидридом. Показано, что при этом в основном получают 4-фенил-3-хлорбутанон-2 и 4-фенил-3-ацетоксибутанон-2.

Библ. ссылок 5.

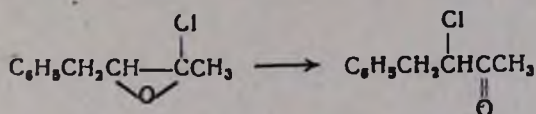
Ранее одним из нас была исследована реакция α -хлоралкенов с надуксусной кислотой. В настоящей статье приводятся результаты окисления 1-фенил-3-хлорбутена-2 смесью 30% перекиси водорода и уксусного ангидрида. В качестве продуктов реакции получены 4-фенил-3-хлорбутанон-2- и 4-фенил-3-ацетоксибутанон-2. Структура 4-фенил-3-хлорбутанона-2 подтверждается следующими данными: а) продукт дает положительную иодоформную реакцию, б) с 2,4-динитрофенилгидразином—известный 2,4-динитрофенилгидразон [1], с тиомочевинной—аминотиазол с 95% выходом и при гидролизе—описанный в литературе 1-фенилбутанол-2-он-3 [3]. Строение 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2 доказывается интенсивным поглощением при $1728\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ которое является наложением поглощений кетонной и сложноэфирной карбонильных групп, а также интенсивным поглощением при 1240 см^{-1} , характерным для сложноэфирных групп [5]. Кроме того, вещество дает положительную иодоформную реакцию и при гидролизе образует 1-фенилбутанол-2-он-3.

При окислении, вероятно, протекают следующие реакции:





Возможно получение 4-фенил-3-хлорбутанона-2 и вследствие внутримолекулярной перегруппировки эпоксида



Исследовано влияние хлористого водорода на выход хлорэпоксида.

Таблица

Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2 в присутствии хлористого водорода

Кол-во пропущенной через реакционную смесь HCl, г	Результаты перегонки реакционной смеси								
	остаточное давление, мм	I фракция			II фракция			III фракция	
		т. перегонки, °C	к-во, г	n_D^{20}	т. перегонки, °C	к-во, г	n_D^{20}	т. перегонки, °C	к-во, г
2	3,5	90—92	2	1,5470	92—94	15,3	1,5308	94—115	8,5
1	6,0	80—106	2	1,5270	106—109	20,0	1,5295	109—125	7,3
0,6	4,5	75—91	1	1,5270	91—97	27,2	1,5277	97—115	5,5
0	3,5	75—83	2	—	83—88	22,0	1,5268	88—115	8,0

Оказалось, что увеличение количества хлористого водорода уменьшает количество α -хлоркетона, а уменьшение, наоборот, увеличивает его.

Экспериментальная часть

Окисление 1-фенил-3-хлорбутена-2. Смесь 100 мл уксусного ангидрида и 25,4 мл 30% перекиси водорода при перемешивании нагревали (не выше 30°) до образования прозрачного раствора. При 36—40° медленно прибавляли 33,3 г 1-фенил-3-хлорбутена-2, растворенного в 27 мл уксусного ангидрида и перемешивали при этой температуре 25 час. После удаления растворителя в вакууме водоструйного насоса остаток перегнали при 3,5 мм из колбы Клайзена с дефлегматором. Собраны следующие фракции: I—75—83° (2 г), II—83—88° (22 г), III—88—115° (8 г). Повторной перегонкой II фракции получили 21,8 г (60%) 4-фенил-3-хлорбутанона-2 с т. кип. 58—61°/2 мм, n_D^{20} 1,5303, d_4^{20} 1,119 (по данным [1], т. кип. 97—98°/4 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 1,126). Найдено %: С 66,50; Н 6,20; Cl 20,02. Вычислено %: С 65,7; Н 6,0; Cl 19,81.

2,4-Динитрофенилгидразон, полученный по [2], после перекристаллизации из смеси хлороформ-петролейный эфир плавится при 139° (по [1], 138,5—139,5°).

Повторной перегонкой III фракции получено 4,8 г (11,6%) 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2, т. кип. 98—104°/2 мм, n_D^{20} 1,5183, d_4^{20} 1,123, M_{R_D} 55,67, выч. 55,68. Найдено %: С 69,80; Н 6,74. Вычислено %: С 69,70; Н 6,80.

Гидролиз 4-фенил-3-хлорбутанона-2. Смесь 15 г II фракции, 10 г карбоната бария, 100 мл воды при перемешивании кипятили 4 дня. Масляный слой отделили, высушили над сульфатом натрия. После 2-кратной перегонки получено 7 г (57,3%) 1-фенилбутанол-2-она-3, т. кип. 22—26°/3 мм, n_D^{20} 1,5298, d_4^{20} 1,083 (по [3], т. кип. 98°/1 мм, n_D^{20} 1,5240, d_4^{20} 1,085), озазон (из спирта), т. пл. 169—171° (по [3], 172—173°), семикарбазон 169—170° (по [3], 168—170°).

Реакция 4-фенил-3-хлорбутанона-2 с тиомочевинной проведена по [4]. Выход 4-метил-5-бензил-2-аминотиазола 96%, т. пл. 113°.

Гидролиз 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2 проведен по [1]. Из 3 г 4-фенил-3-ацетоксибутанона-2, 2 г карбоната бария и 20 мл воды получен 1 г (42%) 1-фенилбутанол-2-она-3, т. кип. 84—88°/2 мм, n_D^{20} 1,5238, т. пл. озазона 171—172°.

1-Ֆենիլ-3-քլոր-2-բութենի օքսիդացումը Ջրածնի Պերօքսիդի
եվ քսուանիդի Անհիդրիդի Փոխադրեցնության Արդասիրով

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Գ. Ե. ԵՍԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-ֆենիլ-3-քլոր-2-բութենի օքսիդացումը քսուանի-
դի անհիդրիդի և ջրածնի պերօքսիդի խառնուրդում 36—40°, օքսիդացման
արդյունքում հիմնականում ստացվում է 4-ֆենիլ-3-քլոր-2-բութանոն և 4-ֆե-
նիլ-3-ացետօքսի-2-բութանոն:

OXIDATION OF 1-PHENYL-3-CHLOROBUTEN-2 WITH HYDROGEN PEROXIDE AND ACETIC ANHYDRIDE

A. H. DURGARIAN and G. E. YESSAYAN

Oxidation of 1-phenyl-3-chlorobuten-2 by a heated mixture of acetic anhydride with hydrogen peroxide was investigated at 36—40°C. 4-Phenyl-3-chlorobutanone-2 and 4-phenyl-3-acetoxibutanone-2 were mainly obtained as oxidation products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Mc Phee, Erw Killingsberg, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1232 (1944).
2. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950, стр. 173.
3. Т. И. Темникова, В. А. Кропачев, ЖОХ, 19, 2069 (1949).
4. А. А. Дургарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 51 (1961).
5. П. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 272.