

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОКСИЛИРОВАНИЯ 1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛА НАДКИСЛОТАМИ

П. С. АТАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, А. М. ТЕР-СТЕПАНЯН,  
В. Г. ХАРЧУК, И. П. КОЛЕНКО и Л. А. ПЕТРОВ

Ереванское производственное объединение  
«Ереванвитамины».

Институт химии УНЦ АН СССР

Поступило 26 VI 1985

Изучено взаимодействие 1,2,4-триметилбензола с надкислотами. Установлено, что селективность реакции окисления определяется составляющими последовательно-параллельного процесса. Показано, что селективность процесса по 2,3,5-триметил-1,4-бензохинону может быть увеличена за счет повышения температуры реакции и использования кислотного катализа.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 13.

Взаимодействие ароматических соединений с надкислотами представляет значительный интерес как путь рационального получения практически важных соединений [1]. Сведения, касающиеся этих реакций, ограничены и носят преимущественно «рецептурный» характер [2]. Имеющиеся количественные данные описывают лишь начальную стадию взаимодействия некоторых пероксидов с фторбензолом, анизолом и нафталином [3]. В отношении окисления 1,2,4-триметилбензола (I) надкислотами, в частности, надуксусной кислотой (II), известны только патентные данные, свидетельствующие о возможности получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III)—труднодоступного промежуточного соединения в синтезе витамина E [4]. Перспективность этого метода обусловлена минимальными затратами при получении целевого продукта III по сравнению с другими способами за счет одностадийности, доступности сырья и самокупаемости использования пероксидов, генерирующих в ходе реакции алифатические кислоты как попутную продукцию [5]. Однако селективность этой реакции по бензохинону III в описанных условиях невелика и нуждается в существенном повышении, поскольку 78—86% исходного углеводорода расходуется на побочные процессы [4].

В настоящем сообщении изложены результаты исследования закономерностей изменения селективности взаимодействия 1,2,4-триметилбензола (I) с надкислотами в направлении образования 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III)  $S_{III}$  с целью нахождения параметров процесса, обеспечивающих его оптимизацию.

Зависимость  $S_{III}$  от глубины протекания процесса имеет следующий вид (рис. 1, а). Значение  $S_{0,III}$ , полученное линейной экстраполяцией прямой  $S_{III}=f(\tau)$  к  $\tau \rightarrow 0$ , не равно  $\sim 100\%$ , свидетельствует о наличии

параллельных направлений реакции гидроксирования триметилбензола I, не все из которых приводят к образованию целевого продукта III; падение  $S_{III}$  в ходе реакции указывает на расходование хинона III за счет взаимодействия с окислителем. Таким образом, полученные закономерности изменения селективности  $S_{III}$  подтверждают кинетическую схему взаимодействия 1,2,4-триметилбензола с наджусусной кислотой, представляющую собой, согласно ранее опубликованной нами работе [6], совокупность последовательных и параллельных реакций [7]. Температурная зависимость исследуемого параметра  $S_{III}$  предполагает равенство энергий активации основной и побочной реакций (рис. 1, б).

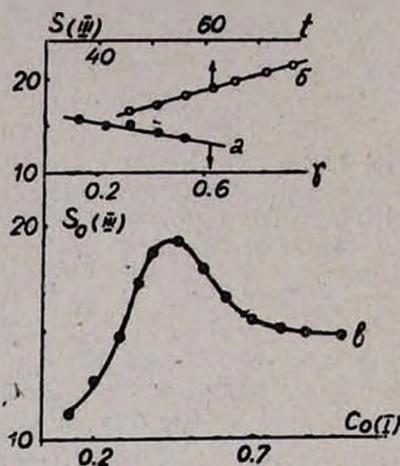


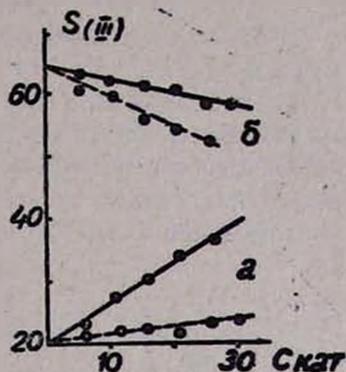
Рис. 1. Зависимость селективности по 2,3,5-триметил-1,4-бензохинону (III) от степени превращения исходного I: а —  $[Co_{II}/Co_I = 2,6; 70^\circ C]$ , температуры; б —  $[Co_{II}/Co_I = 2]$  и соотношения реагентов; в —  $[Co_{II} 0,89; 70^\circ C]$ .  $S_{III}$  — селективность, %;  $Co_{I, II}$  — начальная концентрация, моль/л;  $\gamma$  — степень превращения,  $t$  — температура,  $^\circ C$ .

Обращает на себя внимание характер влияния соотношения исходных концентраций реагентов  $Co_{II}/Co_I$  на величину  $S_{III}$  (рис. 1, в). Наблюдаемое при соотношениях  $Co_{II}/Co_I$ , близких к двум, явление инверсии селективности процесса в сторону увеличения образования целевого продукта III дает основание сделать предположение о молекулярном механизме взаимодействия субстрата I с окислителем II.

В присутствии кислотных катализаторов, помимо роста скоростей образования *п*-хинона III, наблюдается увеличение соответствующей ему селективности процесса  $S_{III}$  (рис. 2), что вызвано, очевидно, меньшей подверженностью кислотному катализу последовательно реализуемой реакции окислительного расщепления целевого продукта III по сравнению с таковой окисления исходного триметилбензола [6]. Эффективность гетерогенного катализа сульфокатионитом КУ-2 значительно выше в сравнении с гомогенным (рис. 2). Следует отметить, что рост  $S_{III}$  в условиях кислотного катализа несколько ограничивается изменением направленности окисления 2,3,5-триметилфенола (IV) — од-

ного из интермедиатов процесса—в сторону образования 2,3,5-триметил-1,6-бензохинона (V) (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость селективности  $S_{III}$  от количества катализатора  $H_2SO_4$ , КУ-2 (мг-экв  $H^+$ ) при окислении (а) 1,2,4-триметилбензола, (б) — 2,3,5-триметилфенола (IV) надуксусной кислотой (II).  $[Co_{II}/Co_I = 2; 70^\circ C]$ . катализатор:  $H_2SO_4$  - - -; КУ-2 — .



Как оказалось, добавки различных растворителей практически не способствуют увеличению избирательности реакции по  $p$ -хинону  $S_{III}$  исключением среди них является ацетонитрил (табл. 1). Влияние ацетонитрила обусловлено, по-видимому, ассоциативным взаимодействием с субстратом I [8], приводящим к относительному дезактивированию положения  $C_5$  ароматического ядра последнего, ответственного за образование промежуточного 2,4,5-триметилфенола (VI), не продуцирующего целевой продукт III.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на параметры процесса окисления 1,2,4-триметилбензола надуксусной кислотой  $[Co_{II}/Co_I = 2,7; 70^\circ C]$

Растворитель	$S_{III}$ , %	$W_{ссм}/W_0^*$
Уксусная кислота	20,5	1,00
Тetraгидрофуран	20,0	0,70
Бензол	20,0	1,03
Вода	19,5	0,80
Метанол	15,0	0,70
Бензиловый спирт	15,0	0,80
Ацетон	10,0	0,80
Этилацетат	10,0	0,70
Нитробензол	3,0	1,06
Диметилформамид	3,0	1,50
Ацетонитрил	25,0	0,45

Таблица 2.

Влияние строения надкислоты на селективность окисления I, 2,4-триметилбензола [соотношение реагентов 2;  $80^\circ C$ ].

Надкислота	$S_{III}$ , %
Надуксусная	23,5
Надуравьняная	38,6
$p$ -Карбометокси-надбензойная	16,0
Надизомаляная	11,4

\* Отношение начальной скорости окисления в смеси растворителей к таковой в уксусной кислоте.

Введение стабилизаторов надкислот [9] не вызывает изменения селективности процесса, что указывает на незначительный вклад реакции самопроизвольного распада окислителя с участием радикалов в общую схему взаимодействия.

Изучение влияния природы окислителя на избирательность его действия в направлении образования целевого хинона  $S_{III}$  позволило установить следующую последовательность: надизомаляная кислота < *n*-карбометоксинадбензойная кислота < надуксусная кислота < надмуравьиная кислота (табл. 2). Рост избирательности процесса  $S_{III}$  антибатен изменению позиционной селективности воздействия надкислоты как электрофильного реагента в зависимости от повышения его реакционной способности [10]. При этом меняются относительные скорости гидроксирования субстрата I с образованием 2,4,5-, 2,3,5-, 2,3,6-триметилфенолов (VI, IV, VII) в сторону увеличения вклада двух последних, которые, в отличие от фенола VI, далее превращаются в целевой продукт III.

Таким образом, оптимизация условий процесса получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (III) взаимодействием 1,2,4-триметилбензола (I) с надкислотами может быть достигнута при соотношении субстрат: окислитель 1:2, температуре 75—85° в условиях кислотного катализа, предпочтительно сульфокатионитом КУ-2; добавки ацетонитрила нецелесообразны, т. к. его присутствие вызывает падение скорости окисления I.

### Экспериментальная часть

Эксперименты осуществлялись в термостатированной трехгорлой колбе, снабженной затвором, обратным холодильником, мешалкой в атмосфере инертного газа. Надкислоты получали по известной методике [11]. Реакции проводили в интервале начальных концентраций реагентов 0,1÷4,5 моль/л, кислотных катализаторов  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ , КУ-2 (обменная емкость 5,1—20÷50·10<sup>2</sup> мг-экв  $H^+$ /л), растворителей-25 об. % при температурах 50—90°. Кинетические измерения осуществляли путем отбора аликвотных проб и определения в них содержания исходных соединений и продуктов реакций с последующими аппроксимацией полученных функций и нахождением скоростей реакций с использованием методов наименьших квадратов, численного дифференцирования. Селективность  $S_{III}$  определяли как соотношение скоростей расходования исходного соединения I и накопления целевого продукта III [7]. Относительная погрешность вычисления  $S_{III} \pm 4\%$ .

Количественное определение веществ (I, III—VII) проводили с помощью ГЖХ на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором методом внутреннего стандарта [12]. Анализ надкислот осуществляли йодометрически [13].

### 1,2,4-ՏՐԻՄԵԹԻԼԲԵՆԶՈՒԻ ԳԵՐՔՔՈՒՆԵՐՈՎ ՕՔՍԻԼԱՑՄԱՆ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պ. Ս. ԱՔԱՅԱՆ, Լ. Ե. ՆԵՐՍԵՅԱՆ, Ա. Մ. ՏԵՐ-ՍՅԵՓԱՆՅԱՆ,  
Վ. Գ. ԿԱՌՁՈՒԿ, Ի. Պ. ԿՈՒՆԵԿՈ Է Լ. Ա. ՊԵՏՐՈՎ

Ուսումնասիրված է 1,2,4-տրիմեթիլբենզոլի փոխազդեցությունը գերքքու-  
լների հետ: Հաստատված է, որ օքսիլացման ակտիվիտյի ընտրողականությունը

որոշվում է հաշորդական-զուգահեռ պրոցեսի բաղադրիչներով: Ցույց է տրված, որ պրոցեսի ընտրողականությունն ըստ 2,3,5-տրիմեթիլ-1,4-բենզոքինոնի կարող է մեծացվել ի հաշիվ ռեակցիայի շերմաստիճանի բարձրացման և թթվային կատալիզի օգտագործման:

## REGULARITIES IN THE CHANGE OF SELECTIVITY IN THE OXYLATION OF 1,2,4-TRIMETHYLBENZENE WITH PERACIDS

P. S. ATAYAN, L. A. NERSESSIAN, A. M. TER-STEPANIAN, V. G. KHARCHUK,  
I. P. COLENKO and L. A. PETROV

The interaction between 1,2,4-trimethylbenzene and peracids has been studied. It has been established that the selectivity in the oxylation reaction is determined by the ratio of reaction rates which are part of sequent parallel processes. It has been demonstrated that the selectivity in the process concerning 2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinone may be increased by raising the reaction temperature and by using acid catalysis.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Naldman H. — *Jupe Ch. Chem. Eng.*, 1982, vol. 5, p. 64
2. Oku A., Fuse F., Mashio F. — *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.*, 1972, vol. 75, d. 1199.
3. Kiselev A. A. — *React. Kin. and Cat. Lett.*, 1975, vol. 2, p. 117.
4. Пат. № 76—43730 (1976). Япония/Игуши М., Итокацу Т.—С. А., 1976, vol. 85, 77898т.
5. Sasaki K.— *J. Jap.Petrol. Just.*, 1976, vol. 19, p. 421.
6. Харчук В. Г., Меньшиков С. Ю., Петров Л. А., Коленко И. П. — Тез. докл. VI Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, 1983, с. 145.
7. Киперман С. Л. — *Кян и кат.*, 1981, т. 22, № 1, с. 30.
8. Одрит Л., Клейнберг Я. — *Неводные растворители*, М., ИЛ, 1955, с. 161.
9. Рудак В. Б., Голова Б. М., Левуш С. С. — *ЖПХ*, 1982, т. 55, № 11, с. 2128.
10. Джексон Р. А. — Введение и изучение механизма органических реакций, М., Химия, 1978, с. 178.
11. Phillips P., Starcher P. S., Ash B. D. — *J. Org. Chem.*, 1958, vol. 23, № 12, p. 1823.
12. Новосёлова А. А., Харчук В. Г., Шевченко Н. А., Коленко И. П. — Тез. докл. Всес. конференции по применению хроматографии в химии и химической промышленности, Пермь, 1981, с. 68.
13. Сукиасян А. Н., Свитова И. Р. — *Хим.-фарм. ж.*, 1983, т. 17, № 3, с. 366.