

ния маслянистого слоя (в случае  $R=C_4H_9$  раствор нагревают в колбе с насадкой Дина-Старка, в которой собирается образовавшийся бутанол). Затем отгоняют 300—350 мл азеотропа спирт-вода, раствор обрабатывают активированным углем и получают 20—21% раствор янтарного диальдегида. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 3.

*Малеиновый диальдегид.* Аналогичным методом из 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов в присутствии 0,3 мол.% малеинового ангидрида получают 20—21% водный раствор малеинового диальдегида. Выход 70—80%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барилевская Г. И., Гура Д. В., Байкова М. С. — ЖОХ, 1958, т. 28, вып. 4, с. 1097.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 7, стр. 454—457 (1988 г.)*

УДК 542.943.72

### ОКИСЛЕНИЕ 1- и 3-ФЕНИЛПРОПЕНОВ КИСЛОРОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ АПРОТОННОЙ СРЕДЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, В. С. ТОВМАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и  
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 VIII 1986

Известно, что окисление 1- и 3-фенилпропенов (I, II) в системе ДМСО—третBuOH—третBuOK—O<sub>2</sub> приводит в основном к бензойной кислоте по общей схеме [1].

Нами ранее был разработан способ окисления соединений с «кислой» метиленовой группой кислородом в щелочной апротонной среде с использованием катализаторов межфазного переноса в присутствии восстановителя (NaBH<sub>4</sub>), позволяющий получать вместо кетонов соответствующие карбинолы [2, 3]. Выход целевого карбинола был значительно выше в случае более «кислого» флуорена по сравнению с дифенилметаном (pKa 22,9 и 33, соответственно, [4]).

В продолжение работ [2, 3] сделана попытка распространить метод окисления СН-кислот в присутствии NaBH<sub>4</sub> на 1- и 3-фенилпропены с целью получения винилфенилкарбинола или коричневого спирта. Однако при окислении фенилпропенов в щелочной апротонной среде кислородом в присутствии NaBH<sub>4</sub> вместо ожидаемых спиртов была получена бензойная кислота (табл.).

Использование третBuOK вместо КОН и ГМФТА вместо ДМСО значительно ускоряет поглощение кислорода, однако даже в системе ГМФТА—третBuOK—краун-эфир—O<sub>2</sub>—NaBH<sub>4</sub> (оп. 2 и 7) образуется только соединение IV в присутствии следов коричной кислоты.



ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, модель 6, детектор ионизационно-пламенный, газ-носитель—гелий, стальные колонки  $2000 \times 3$  мм с 5% SE-30 на хромосорбе W при  $130-270^\circ$ . Масс-спектр соединения IV снят на приборе МХ-1303.

Кислород предварительно сушили пропусканием через конц. серную кислоту и трубку с  $\text{CaCl}_2$ . ДМСО, ГМФТА очищали 2-кратной перегонкой над ВаО и держали над прокаленным цеолитом 3А, КОН («ч. д. а.») и 18-краун-6-эфир («ч.») использовали товарные продукты. Третбутилат калия получали по стандартной методике. Соединение II (чистота 98%) перегоняли над ВаО. Соединение I получали изомеризацией II в присутствии ДМСО и КОН, ректифицировали при  $140^\circ/200$  мм, чистота 97,8% (по ГЖХ).

*Окисление соединений I и II.* В герметичную, трехтубусную термостатируемую колбу с обратным холодильником, термометром и бюреткой, заполненной кислородом, помещали 1,18 г (0,01 моля) I или II, 2,8 г (0,05 моля) КОН или 5,65 г (0,05 моля) третбуОК, 25 мл ДМСО или 40 мл ГМФТА и 0,5 г (10 мол.%) 18-краун-6. Гетерогенную реакционную смесь перемешивали до прекращения поглощения кислорода по манометрической установке (6 ч, 3,1—4,8 моля  $\text{O}_2$  на 1 моль I+II). Реакционную смесь подкисляли HCl, экстрагировали эфиром (20 мл  $\times$  2) и определяли соотношение соединений I, II и IV методом внутренней стандартизации по ГЖХ. Растворитель испаряли в вакууме (5 мм), смесь соединений I и II получали обратно перегонкой при  $140/200$  мм. Бензойную кислоту идентифицировали по ГЖХ с известным образцом и по масс-спектру ( $\text{M}^+$ , 122).

В водной фазе карбонат-ионы обнаружили с помощью  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  по образованию осадка карбоната бария, уксусную кислоту идентифицировали сравнением с известным образцом по ГЖХ. Присутствие этилена в газовой фазе доказано обесцвечиванием 0,1 н раствора  $\text{KMnO}_4$  и идентификацией по ГЖХ при  $20^\circ$  с заведомым образцом, полученным методом [6].

*Окисление соединений I и II в присутствии  $\text{NaBH}_4$ .* В герметичную трехтубусную термостатируемую колбу с обратным холодильником, термометром и бюреткой, заполненной кислородом, помещали 1,18 г (0,01 моля) I или II, 2,8 г (0,05 моля) КОН или 5,65 г (0,05 моля) третбуОК, 1,1 г (0,03 моля)  $\text{NaBH}_4$ , 25 мл ДМСО или 40 мл ГМФТА и 0,5 г (10 мол.%) 18-краун-6-эфира. Гетерогенную реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой при  $20^\circ$ . Реакцию продолжали до прекращения расходования соединений I и II. Контроль расходования соединений I и II осуществляли по ГЖХ методом внутренней стандартизации относительно растворителя. Затем реакционную смесь нейтрализовали 10% HCl, осадок бензойной кислоты промывали водой, сушили в вакууме (5 мм) при  $60^\circ$  и анализировали вышеуказанными методами. Выход 20—42%. Органический слой экстрагировали эфиром (200 мл  $\times$  2), растворитель испаряли в вакууме и полученную обратно смесь соединений I и II в соотношении 20 : 1 очищали перегонкой при  $140^\circ/200$  мм.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Barton D. H. R., Jones D. W. — J. Chem. Soc., 1965, № 6, p. 3563.
2. Григорян Г. С., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П. — ЖОрХ, 1987, т. 23, № 6, с. 1154.
3. Григорян Г. С., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П. — ДАН СССР, 1987, т. 295, № 5, с. 1124.
4. Крам Д. — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, с. 23, 28.
5. Halpern M., Iokouchi-Wells M., Sasson Y. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 7, p. 703
6. Чухаджян Г. А., Карапетян Р. Г., Бабалян К. Н. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 866.