ЛИТЕРАТУРА

1. *Мгоян З. Ш., Асатрян Н. В., Бахтамян Т. Л., Айвазян Г. И., Колова Е. К.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 11, с. 687.
2. *Griffith W. P., Wickins T. D.* — J. Chem. Soc., 1968, A, p. 400.
3. *Накамото К.* — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 279.
4. *Никитина Л. В., Григорьев А. И., Дятлова Н. М.* — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1359.
5. *Воронежева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М.* — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 867.
6. *Воронежева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М.* — ЖНХ, 1976, т. 21, № 8, с. 2051.
7. *Dupuy B., Garrigon-Lagrange C.* — J. Chim. Physicochim. Biol., 1968, v. 65, № 4 p. 632.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 759—762 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943.72:542.941/942

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЛУОРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. А. ДИЛАНЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

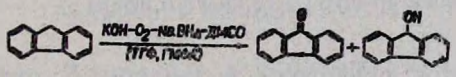
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 22 V 1990

Показана возможность увеличения селективности при получении 9-флуоренола в реакции сопряженного окисления-восстановления флуорена в системе КОН—O_2—$NaBH_4$—диметилсульфоксид путем добавления 5% протонных растворителей.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

Известно, что сопряженное окисление-восстановление флуорена в системе КОН—O_2—$NaBH_4$—апротонный растворитель приводит к образованию смесей флуоренона и флуоренола в различных соотношениях [1, 2].



При проведении реакции в диметилсульфоксиде (ДМСО) были достигнуты выходы флуоренона и флуоренола 8 и 90 мол.%, соответственно. В условиях препаративного получения алкилароматических спиртов из СН-кислот их очистка от соответствующих кетонов представляет определенные трудности. В связи с этим представлялось необходимым усовершенствование методики сопряженного окисления-восстановления для повышения селективности образования алкилароматических спиртов.

С этой целью было изучено влияние добавок протонных растворителей на окисление флуорена в системе КОН—O_2—$NaBH_4$—ДМСО.

Добавки протонных полярных растворителей (спиртов) были выбраны потому, что последние катализируют реакции восстановления боргидрид-ионами [3]. С другой стороны, протонные растворители ингибируют реакцию окисления СН-кислот на стадии образования карбанионов [4]. Поэтому сравнительно простым и удобным способом усовершенствования реакционной системы для сопряженного окисления-восстановления может быть подбор оптимального соотношения протонного и апротонного полярных растворителей.

Таблица

Окисление флуорена в системе $KOH-O_2-NaBH_4-$ДМСО – протонный растворитель

№№ опытов	Растворитель	Отношение компонентов растворителя, вес. %	Отношение KOH : флуорен мол.	Отношение $NaBH_4$, флуорен. мол.	Время реакции, ч	Выход флуоренола мол %	Выход флуорена, мол. %	Мол. отношение флуоренол : флуоренон
1*	ДМСО	100	3	—	0,2	—	91	—:100
2*	»	100	3	3	3	90,0	8,0	11:1
3*	»	100	3	3	6	26,3	1,7	15:1
4	этанол	100	3	3	6	—	—	—
5	ДМСО + этанол	80 + 20	—	3	6	1	—	100:1
6	»	95 + 5	—	3	6	7,7	0,3	28:1
7	»	95 + 5	—	3	18	22,2	0,8	28:1
8	»	99 + 1	—	3	6	12,3	0,7	17:1
9	»	95 + 5	1	3	6	38,4	2,6	15:1
10	»	»	3	3	6	81,6	7,4	11:1
11	»	»	3	3	18	94,7	5,3	18:1
12	»	»	3	1	1	58,9	41,1	1,4:1
13	»	»	3	6	6	43,0	3,0	14:1
14**	»	»	3	3	6	95,0	5,0	19:1
15	ДМСО + метанол	»	3	3	6	62,3	3,7	17:1
16	ДМСО + изобутанол	»	3	3	6	94,4	5,6	15:1
17	ДМСО + 2-бутоксиэтанол	»	3	3	6	71,5	4,5	16:1

* Данные работ [1 2].

** Опыт с добавлением 10 мол. % 18 краун-6 эфира.

Результаты опытов приведены в таблице. В отличие от опытов, проведенных в индивидуальных растворителях—ДМСО или этаноле, при использовании их смесей происходит резкое увеличение селективности образования флуоренола. В отсутствие щелочи достигается максимальное отношение флуоренол : флуорен, 100 ÷ 28 : 1, однако выходы продукта сравнительно низкие (оп. 5—8).

При использовании системы $KOH-O_2-NaBH_4-$ДМСО—этанол наблюдается увеличение и выхода, и селективности образования флуоренола (оп. 9—14). В оптимальных условиях при соотношениях флуорен : KOH : $NaBH_4$, 1 : 3 : 3 и ДМСО : этанол, 95 : 5 выход флуоренола достигает 94,7%, его отношение к флуоренону—18 : 1 (оп. 10). Избы-

ток восстановителя по отношению к основанию приводит к снижению скорости реакции и выходов продуктов (оп. 9, 13), а избыток основания—к преимущественному образованию флуоренона (оп. 12). Как и ожидалось [5], добавление межфазного катализатора для окисления флуорена в системе KOH—O_2—$NaBH_4$—ДМСО—этанол незначительно увеличивает скорость реакции и не влияет на ее селективность (оп. 14).

При сопряженном окислении-восстановлении флуорена в растворителях ДМСО—метанол, ДМСО—изобутанол и ДМСО—2-бутоксиэтанол в соотношениях 95:5 выходы по флуорену несколько ниже, чем при использовании ДМСО—этанол, а по селективности эти растворители практически одинаковы (оп. 15—17).

Таким образом, добавление алифатических спиртов и эфироспиртов в количестве 5% от ДМСО существенно повышает селективность образования флуоренола в реакции сопряженного окисления-восстановления флуорена.

Экспериментальная часть

Для газожидкостной хроматографии (ГЖХ) использовали хроматограф «Цвет-500» с колонками 2000 × 3 *мм*, 5% фазы SE-30 на носителе «Chromasord W», газ-носитель—гелий, 30 *мл/мин*, температура 200—230°. Количественные соотношения компонентов в реакционной смеси определяли по ГЖХ методом внутренней стандартизации.

Окисление флуорена. Смесь 0,83 *г* (0,005 моля) флуорена, 0,28 *г* (0,005 моля) KOH и 10 *мл* растворителя помещали в герметично закрытую термостатируемую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и газометрической системой, заполненной кислородом. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой 6 *ч*, 18 *ч* или до прекращения подачи кислорода (оп. 1, 2, 12). Затем реакционную смесь нейтрализовали 10% HCl и остаток анализировали методом ГЖХ.

ՖԼՈՒՈՐԵՆԻ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՕՔՍԻԴԱՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐԱՑՈՒՄԸ ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Հ. ԴԻԱՆՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Յույց է տրված KOH—O_2—$NaBH_4$—*դիմեթիլսուլֆօքսիդ համակարգում զուգորդված օքսիդա-վերականգնման ռեակցիայի պայմաններում 5 % պրոտոնային լուծիչների առկայությամբ ֆլուորենից 9-ֆլուորենոլի ստացման ընտրողականության բարձրացման հնարավորությունը։*

INCREASE OF THE CONJUGATED REDOX REACTION SELECTIVITY OF FLUORENE IN THE PRESENCE OF PROTONIC SOLVENT ADDITIVES

G. S. GRIGORIAN, A. H. DILANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The possibility of selectivity increase in the preparation of 9-fluorenol by the conjugated redox reaction of fluorene with addition of 5% protonic solvents has been shown in KOH—O_2—$NaBH_4$-dimethylsulfoxide system.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Г. С., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — ДАН СССР, 1987, т. 295, № 5, с. 1987.
2. *Григорян Г. С., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П.* — ЖОрХ, 1989, т. 25, № 5, с. 1296.
3. *Бартон Д., Оллис Д.* — Общая органическая химия. М., Химия, 1984, т. 6, с. 326.
4. *Крам Д.* — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, с. 40.
5. *Артамкина Г. А., Гринфельд А. А., Белецкая И. П.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 10, с. 2431.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 762—766 (1990 г.)

УДК 542.952/954

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУРФУРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1988

Исследована сополимеризация фурфурола с акрилонитрилом под действием ДАК в массе при 70°, *н*-бутилата натрия в массе и третичного бутилата лития в ДМФА при 0°, а также под действием литий-, натрийнафталиновых комплексов и третичного бутилата натрия в ДМФА при —30±3°. Получены соответствующие сополимеры и определены константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 4, библ. ссылок 9.

Катионная сополимеризация бензальдегида [1—3] и фурфурола [4, 5] с виниловыми мономерами исследована довольно подробно. Известно, что если фурфурол сополимеризуется с виниловыми мономерами при температурах выше 0°, то он реагирует за счет и фуранового кольца, и альдегидной группы [4], а при низких температурах фурфурол сополимеризуется только с виниловыми эфирами и реагирует за счет альдегидной группы [5].

Известно, что бензальдегид сополимеризуется с акрилонитрилом (АкН) по анионному механизму [6]. В литературе отсутствуют данные о сополимеризации фурфурола с виниловыми мономерами по анионному механизму. Так как фурановое кольцо устойчиво относительно