

Ди(-N-ацилгідрозони)1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (VI, VII). Отримані аналогічно при нагріванні 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду і 0.002 моль відповідного гідразиду в суміші 3 мл діоксану і 3 мл етанолу протягом 1 год. Кристалізація із суміші етанол—діоксан, 1:2.

Вихід 84 %, т. топл. >300 °С, ІЧ-спектр, см⁻¹: 1645 (C=N), 3215 (NH).

Знайдено, %: С 63.83, Н 3.90, N 14.12. С₄₂Н₃₂Cl₂N₈O₄. Вирахувано, %: С 64.37, Н 4.09, N 14.30.

Дітіосемикарбазон 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензолу (VIII). До розчину 0.42 г (0.001 моль) діальдегіду I в 5 мл діоксану додавали 0.19 г (0.002 моль) тіосемикарбазиду, нагрівали при кип'ятінні протягом 0.5 год і залишали при кімнатній температурі на 12 год. Осад, що утворився, фільтрували, промивали етанолом і кристалізували із суміші діоксан—етанол, 2:1.

Вихід 86 %, т. топл. >300 °С, ІЧ-спектр, см⁻¹: 1630 (C=N), 3200—3320 (NH).

Знайдено, %: С 59.07, Н 4.01, N 2.04. С₂₈H₂₄N₁₀S₂. Вирахувано, %: С 59.57, Н 4.26, N 24.82.

РЕЗЮМЕ. Взаємодієюм бис-фенілгідрозона 1,4-ди-ацетилбензола с реагентом Вильсмейера—Хаака получен ранее неизвестный 1,4-ди(1-феніл-4-формілпіразол-3-іл)бензол и изучены его реакции с ароматическими аминами, гидроксиламином, гидразинами и тиосемикарбазидом.

SUMMARY. Previously unknown 1,4-bis(1-phenyl-4-formylpyrazol-3-yl)benzen was obtained in the reaction of bisphenylhydrazone 1,4-bisacylbenzen with the Wilmayer-Haak reagents. Reactions of 1,4-bis(1-phenyl-4-formylpyrazol-3-yl)benzen with amines, hydroxylamine, hydrazines and thiosemicarbazide were investigated.

1. Baraldi P. G., Cacciari B., Romagnoli R. et al. // Synthesis. -1997. -№ 10. -P. 1140—1142.
2. Molina P., Aller Enrique, Lorenzo A. // Tetrahedron. -1991. -47, № 33. -P. 6737—6746.
3. Kira M. A., Abdel-Raemann M. O., Gadolla K. Z. // Tetrahedron Lett. -1969. -10, № 2. -P. 109—110.
4. Kira M. A., Aboul-Encin N. M., Korkor M. I. // J. Heterocycl. Chem. -1970. -7, № 1. -P. 26—26.
5. Братченко М. К., Чернюк И. Н., Вовк М. В. // Журн. орган. химии. -1997. -33, № 9. -С. 1368—1370.

Буковинська державна медична академія, Чернівці
Інститут органічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 03.06.98

УДК 547. 573-39

Я. О. Братичак, М. А. Дикий, О. І. Гевусь

СИНТЕЗ АРАЛКІЛЬНИХ ПЕРОКСИДІВ З ВІДДАЛЕНОЮ ВІД БЕНЗОЛЬНОГО ЯДРА ПЕРОКСИДНОЮ ГРУПОЮ

Синтезовано пероксиди з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою алкілуванням 2-метил-, 2-феніл- і 2-(4-ізопропілфеніл)-2-пропанолами аралкільних гідропероксидів. Окисненням киснем пероксидів з ізопропільною групою одержано гідропероксидпероксиди, відновленням яких до гідропероксидпероксидів з подальшою дегідратацією синтезовано нові пероксидні мономери. Сполуки охарактеризовано фізико-хімічними методами.

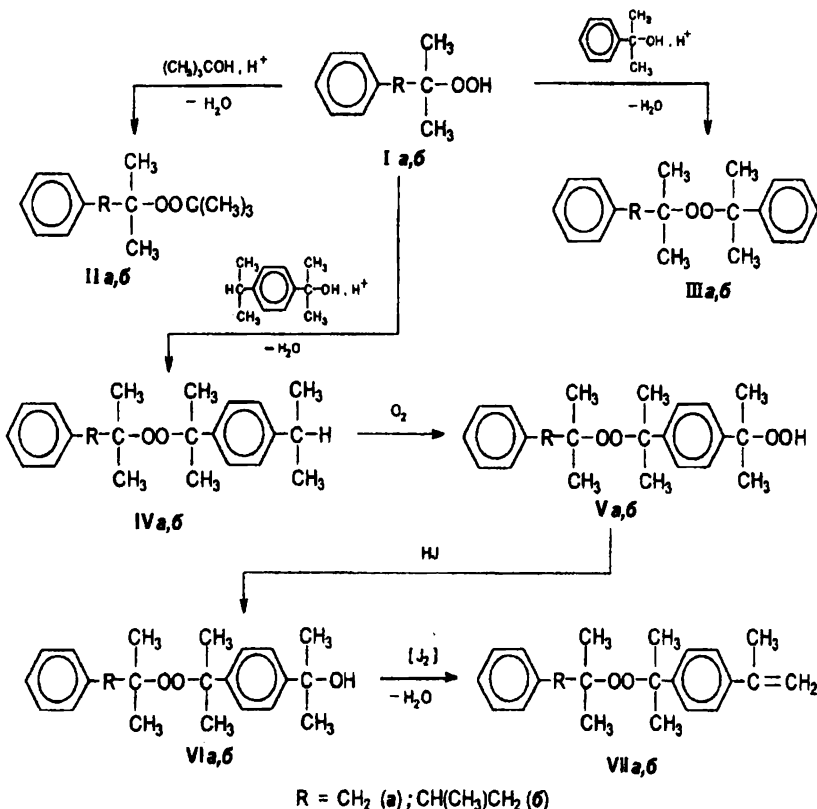
Органічні пероксидні сполуки широко використовуються як агенти вулканізації каучуків і структування поліалкенів [1, 2]. Однак більш широке застосування багатьох ефективних і доступних пероксидів обмежується низькою температурою їх кипіння (гідропероксид і пероксид трет-бутилу) або утворенням токсичних продуктів розкладу (гідропероксид і пероксид ізопропілбензолу) [3]. Одним із напрямків усунення таких недоліків та підвищення ефективності використання пероксидних сполук може стати використання аралкільних пероксидів з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою. Сполуки такого типу є мало леткими. На відміну від α-аралкільних пероксидів вони мають вищу термічну стійкість і, як аліфатичні пероксиди, є більш стійкими до гетеролізу.

Метою даної роботи є синтез аралкільних пероксидів, гідропероксидпероксидів, гідроксипероксидів і ненасичених пероксидів з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою.

Як вихідні речовини для отримання вказаних сполук використовували аралкільні гідропероксиди з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою і третинні спирти.

Пероксиди з третинною бутильною групою II а, б одержували алкілуванням гідропероксидів I а, б трет-бутиловим спиртом в присутності як каталізатора сірчаної кислоти при 40—45 °С. При вказаних достатньо жорстких умовах отримували пероксиди, як і діалкільні, не зазнають гетеролізу.

Взаємодією гідропероксидів I а, б з 2-феніл-2-пропанолом і 2-(4-ізопропіл-феніл)-2-пропанолом в



оцтовій кислоті в присутності каталітичної кількості сірчаної кислоти при 20 °С синтезовані пероксиди III а, б і IV а, б (див. схему).

Як відомо, алкілювання пероксиду водню і гідрпероксидів третинними спиртами протікає по механізму S_N1 через стадію утворення проміжного карбкатоіну [4]. Тому при використанні третинних ароматичних спиртів алкілювання протікає в більш м'яких умовах, що викликано утворенням більш стабільного карбкатоіну.

Синтезовані пероксиди I а, б, III а, б і IV а, б можуть знайти використання як ефективні структуруючі агенти полімерів. Крім цього, присутність в молекулах пероксидів IV а, б ізопропільної групи в бензольному кільці дозволяє її функціоналізацією одержувати різні типи функціональних пероксидів.

Так, окисненням сполук IV а, б молекулярним киснем при 80 °С одержано гідрпероксипероксиди V а, б. Характерною особливістю таких пероксидних сполук є наявність в молекулі двох різних за реакційною здатністю груп — пероксидної і більш активної гідрпероксидної. Це дозволяє за рахунок селективного гомолітичного розкладу останньої генерувати пероксидвмісні вільні радикали і при ініціюванні ними полімеризації отримувати полімери з кінцевими пероксидними групами в макромолекулах.

Відновленням гідрпероксидної групи розчином йодоводневої кислоти у оцтовій кислоті при 20 °С одержували гідроксипероксиди VI а, б. При більш

високій температурі можливе також відновлення і діалкілпероксидної групи.

Дегідратація гідроксипероксидів VI а, б зі збереженням пероксидної групи дозволила синтезувати ненасичені пероксиди VI а, б. Проведення цієї реакції викликає певні труднощі, які обумовлені присутністю лабільної пероксидної групи. При використанні сірчаної кислоти та деяких інших дегідратуючих агентів дана реакція супроводжується значним гетеролітичним розкладом пероксидної групи і димеризацією одержаних ненасичених пероксидів. Тому дегідратацію здійснювали в розчині оцтової кислоти при 80 °С у присутності каталітичної кількості йоду.

Одержані ненасичені пероксиди — похідні ізопропенілбензолу — можуть використовуватись як пероксидні мономери для процесів радикальної полімеризації. Суттєвою перевагою таких мономерів в порівнянні з відомими пероксидними мономерами інших типів [5] є те, що вони не здатні до самоініційованої гомополімеризації. У зв'язку з тим вони можуть зберігатися протягом довгого часу без утворення гомополімеру. Разом з тим синтезовані

пероксидні мономери, як і ізопропенілбензол, здатні до радикальної спів-полімеризації з іншими мономерами з утворенням реакційноздатних співполімерів з пероксидними групами в бокових ланках макромолекул. Такі пероксидвмісні полімери можуть ефективно ініціювати прищеплену співполімеризацію або самоструктуруватися.

Всі синтезовані пероксидні сполуки стійкі до тертя, удару і можуть зберігатися при кімнатній температурі протягом тривалого часу без помітного розкладу.

В ІЧ-спектрах усіх синтезованих пероксидів валентним коливанням групи O—O відповідає смуга поглинання в інтервалі 854—862 см⁻¹, яка не є визначальною. Інші функціональні групи проявляються однозначно. В гідрпероксипероксидах V а, б валентні коливання груп O—H проявляються у вигляді двох смуг поглинання в інтервалах 3552—3555 і 3526—3528 см⁻¹. При цьому височастотна складова відноситься до коливання вільних груп OH, а низькочастотна відповідає коливанням внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з π-електронами бензольного кільця, як це характерно для гідрпероксиду ізопропілбензолу [6]. В гідроксипероксидах VI а, б валентні коливання групи OH характеризує інтенсивна смуга поглинання в області 3602—3605 см⁻¹. Коливання зв'язку C=C в пероксидних мономерах VII а, б проявляються у вигляді інтенсивної смуги поглинання в області

Характеристика пероксидів

Сполука	Вихід, %	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Знайдено, %			Формула	Обчислено, %			M*	
				знайде-но	обчис-лено	С	Н	O _{акт}		С	Н	O _{акт}	знайде-но	обчис-лено
IIa	72	0.9263	1.4770	67.83	67.34	76.98	9.90	6.9	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	75.62	9.99	7.20	217	222.36
IIб	69	0.9203	1.4776	76.97	76.64	76.52	10.43	6.2	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	76.73	10.49	6.39	242	250.42
IIIa	84	1.0106	1.5311	87.08	86.82	80.47	8.36	5.1	C ₁₉ H ₂₄ O ₂	80.22	8.52	5.62	272	284.43
IIIб	86	0.9962	1.5253	96.18	96.12	80.98	9.16	4.9	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	80.71	9.05	5.12	304	312.49
IVa	83	0.9852	1.5231	101.26	101.77	80.78	9.34	4.7	C ₂₂ H ₃₀ O ₂	80.92	9.28	4.90	319	326.52
IVб	90	0.9657	1.5171	111.10	110.06	81.35	9.41	4.4	C ₂₄ H ₃₄ O ₂	81.29	9.69	4.51	344	354.58
Va	48	Т. топл. 59 °С	—	—	—	73.59	8.56	8.9	C ₂₂ H ₃₀ O ₄	73.70	8.45	8.92	352	358.52
Vб	52	Т. топл. 22 °С	—	—	—	74.29	8.80	8.1	C ₂₄ H ₃₄ O ₄	74.56	8.88	8.28	379	386.58
VIa	96	Т. топл. 53.5 °С	—	—	—	76.72	8.95	4.4	C ₂₂ H ₃₀ O ₃	77.14	8.85	4.67	336	342.52
VIб	94	Т. топл. 24 °С	—	—	—	76.92	9.00	4.1	C ₂₄ H ₃₄ O ₃	77.78	9.27	4.32	362	370.58
VIIa	68	1.0018	1.5418	101.90	102.72	81.54	8.80	4.6	C ₂₂ H ₂₈ O ₂	81.42	8.71	4.93	317	324.50
VIIб	70	0.9921	1.5371	111.00	109.58	82.23	9.17	4.3	C ₂₄ H ₃₂ O ₂	81.75	9.17	4.54	348	352.56

* Знайдено кріоскопічно у бензолі.

1635—1642 см⁻¹. Дані ІЧ-спектрів та проведені хімічні перетворення підтверджують будову одержаних пероксидних сполук (таблиця).

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі "Specord M-80" у розчині ССl₄ при концентрації речовин 0.01 моль/л. Чистоту синтезованих пероксидів контролювали методом ТШХ на пластинах "Silufol UV-254", елюент — суміш гексан—етилацетат, 5:1. Вихідні гідрпероксиди Іа, б одержували алкілюванням 30 %-го пероксиду водню відповідними третинними спиртами в присутності як каталізатора сірчаної кислоти при 40—45 °С [7].

Трет-бутил-(1,1-диметил-2-феніл)етилпероксид (II a) синтезували додаванням до розчину 5.0 г (0.03 моль) гідрпероксиду І а і 2.2 г (0.03 моль) 2-метил-2-пропанолу в 25 мл бензолу при інтенсивному перемішуванні і температурі 20 °С протягом 20 хв 10 мл 70 %-ї сірчаної кислоти. Після 4 год перемішування при температурі 40 °С органічний шар відокремлювали, промивали водою, 5 %-м розчином гідроксиду натрію і знову водою до нейтральної реакції. Після відгонки бензолу в вакуумі пероксид II a очищали хроматографуванням на Al₂O₃ II ступеня активності, елюент — гексан. Одержали 4.2 г пероксиду.

Трет-бутил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (II б) одержували з 5.8 г (0.03 моль) гідрпероксиду І б і 2.2 г (0.03 моль) 2-метил-2-пропанолу за аналогічною методикою. Отримали 5 г продукту.

1-метил-1-фенілетил-(1,1-диметил-2-феніл)етилпероксид (III a) синтезували додаванням до розчину 3.3 г (0.02 моль) гідрпероксиду Іа і 2.7 г (0.02 моль) 2-феніл-2-пропанолу в 40 мл оцтової кислоти при 20 °С 0.1 г концентрованої сірчаної кислоти (96 %) в 5 мл оцтової кислоти. Після пере-

мішування при даній температурі протягом 2 год реакційну суміш розбавляли водою, органічний шар промивали водою, 5 %-м розчином гідроксиду натрію і водою, очищали хроматографуванням на Al₂O₃, елюент — гексан. Одержали 4.8 г пероксиду.

1-Метил-1-фенілетил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (III б) отримували аналогічно з 3.9 г (0.02 моль) гідрпероксиду І б і 2.7 г (0.02 моль) 2-феніл-2-пропанолу з виходом 5.4 г.

1-Метил-1-(4-ізопропілфеніл)етил-(1,1-диметил-2-феніл)етилпероксид (IV a) отримували з 20 г (0.12 моль) гідрпероксиду Іа і 21.4 г (0.12 моль) 2-(4-ізопропіл-феніл)-2-пропанолу за аналогічною методикою. Одержали 32.5 г продукту.

1-Метил-1-(4-ізопропілфеніл)етил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (IV б) синтезували з 19.4 г (0.1 моль) гідрпероксиду І б і 17.8 г (0.1 моль) 2-(4-ізопропілфеніл)-2-пропанолу аналогічно. Одержали 28 г речовини.

1-Метил-1-[4-(1-метил-1-гідрпероксиетил)феніл]етил-(1,1-диметил-2-феніл)етилпероксид (Va) одержували пропусканням повітря із швидкістю 30 мл/хв через розчин 32.6 г (0.1 моль) пероксиду IVa в 16.3 г хлорбензолу в присутності 1.5 г дрібнодисперсного карбонату натрію при 80 °С. За 70 год вміст гідрперокси-пероксиду в реакційній масі досягав 62 % в перерахунку на вихідний пероксид. Цільовий продукт виділяли через натрієву сіль, яку отримували додаванням до оксидату еквімолярної кількості 30 %-го розчину гідроксиду натрію. Отриману сіль суспендували у воді і розкладали оцтовою кислотою.

1-Метил-1-[4-(1-метил-1-гідрпероксиетил)феніл]етил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (V б) отримували окисненням 35.4 г (0.1 моль) пероксиду

IV б молекулярним киснем по аналогічній методиці. Одержали 20 г продукту.

1-Метил-1-[4-(1-метил-1-гідроксиетил)феніл]етил-(1,1-диметил-2-феніл)-етилпероксид (VI а) одержували додаванням до розчину 6.5 г (0.02 моль) гідропероксипероксиду V а в 50 мл оцтової кислоти 10 мл насиченого водного розчину йодиду калію. Реакційну суміш витримували при 20 °С протягом 1 год, добавляли 100 мл води і відновлювали йод 10 %-м розчином тіосульфату натрію. Цільовий продукт у вигляді кристалів відділяли, промивали водою і після сушіння перекристалізували з гексану. Отримано продукт з кількісним виходом.

1-Метил-1-[4-(1-метил-1-гідропероксиетил)феніл]етил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (VI б) отримували з 7.7 г (0.02 моль) гідроперокси-пероксиду V б аналогічно.

1-Метил-1-(4-ізопропенілфеніл)етил-(1,1-диметил-2-феніл)етилпероксид (VII а) одержували нагріванням протягом 2 год при 80 °С розчину 6.8 г (0.02 моль) гідроксипероксиду VI а і 0.1 г йоду в 50 мл оцтової кислоти. Після розбавлення водою органічний шар промивали 5 %-м розчином гідроксиду натрію і водою. Очищали пероксидний мономер хроматографуванням на колонці з Al₂O₃ II ступеня активності, елюент — гексан. Вихід продукту 4.4 г.

1-Метил-1-(4-ізопропенілфеніл)етил-(1,1,3-триметил-3-феніл)пропілпероксид (VII б) синтезували з

7.4 г (0.02 моль) гідропероксиду VI а аналогічно. Вихід продукту 4.9 г.

РЕЗЮМЕ. Алкилюванням 2-метил, 2-феніл- і 2-(4-ізопропілфеніл)-2-пропанолами аранкільних гідропероксидов синтезовані відповідні пероксиди с отдаленной от бензольного ядра пероксидной группой. Окислением кислородом пероксидов с изопропильной группой получены гидропероксиды, восстановлением которых до гидропероксидов с последующей дегидратацией синтезированы новые пероксидные мономеры. Соединения охарактеризованы физико-химическими методами.

SUMMARY. Peroxides with distant from benzene ring peroxy group have been synthesized by alkylation of 2-methyl-, 2-phenyl- and 2-(isopropylphenyl)-2-propanol of aralkyl hydroperoxides. Hydroperoxides have been obtained by oxygen oxidation of peroxides with isopropyl group. The new peroxy monomers were synthesized using reduction process of obtained above hydroperoxides with the following dehydration. Synthesized substances have been characterized with physical-chemical methods.

1. Антоновский В. А. Органические пероксидные инициаторы. -М.: Химия, 1972.
2. Рахимов А. И. Химия и технология органических пероксидных соединений. -М.: Химия, 1979.
3. Нудельман З. Н. // Химия органических пероксидов. -Волгоград, 1982. -С. 137—147.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. -М.: Мир, 1973. -С. 1055.
5. Пучин В. А., Виленская М. Р., Петровская Г. А. и др. // Химия органических пероксидов. -Волгоград, 1982. -С. 148—161.
6. Жарков В. В., Рудневский Н. К. // Опт. и спектр. -1959. -7, вып. 6. -С. 848—852.
7. Hedaya E., Winstein S. // J. Amer. Chem. Sc. -1967. -89, № 7—8. -P. 1661—1672.