

УДК 546.295'16+547.582

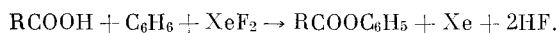
ХИМИЯ

Л. Н. НИКОЛЕНКО, Л. Д. ШУСТОВ, Т. Н. БОЧАРОВА,
Т. И. ЮРАСОВА, В. А. ЛЕГАСОВ

ОКСИАЦИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИФТОРИДА КСЕНОНА

(Представлено академиком И. К. Кикоиным 23 VIII 1971)

Ряд кислородсодержащих неорганических кислот реагируют с дифторидом ксенона, образуя эфиры (¹). Так, пентафтортеллуровая кислота образует фторксенон- и ксенон-бис-(пентафтортеллулаты) — FXeOTeF_5 и $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$. Соединения эти сравнительно устойчивы, но легко разлагаются водой с выделением ксенона и исходной кислоты. В качестве промежуточных нестойких соединений ксенона с трифторуксусной кислотой рядом авторов предлагаются CF_3COOXeF и $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Xe}$ (^{2, 3}). Образование активных эфиров ксенона в результате реакции карбоновых кислот с дифторидом ксенона позволило нам предположить возможность оксиацилирования ими ароматических углеводородов с образованием сложных эфиров. Оксиацилирование в присутствии дифторида ксенона изучалось на примере реакции бензола с толуйловой кислотой, бензойной кислотой и ее нитро-, хлор- и фторзамещенными. Показано, что при взаимодействии эквимолекулярных количеств кислоты и дифторида ксенона в избытке углеводорода при температуре 7—25°С в течение 4—6 час. получают соответствующие фенилбензоаты:



Выход эфиров достигает 50—70%. Продукты реакций анализировались газохроматографически и масс-спектрометрически.

В отсутствие бензола, в среде CCl_4 , карбоновые кислоты с дифторидом ксенона претерпевают декарбоксилирование с последующим образованием углеводородов и их фторзамещенных.

На примере оксибензоилирования бензола в присутствии дифторида ксенона нами изучена кинетика реакции при различных температурах. Кинетические кривые как по исчезновению дифторида ксенона, определенные подометрическим методом, так и по возрастанию концентрации фенилбензоата (реакцией с гидроксиламином) представлены на рис. 1.

Методом трансформации кинетических кривых при 50% разложении дифторида ксенона и выходе фенилбензоата рассчитана энергия активации реакции, которая оказалась в обоих случаях равной 16 ккал/моль.

Декарбоксилирование карбоновых кислот в присутствии дифторида ксенона и характер кинетических кривых позволяет предположить, что реакция оксиацилирования проходит через ряд последовательных стадий с образованием нестойких реакционноспособных ксенонорганических соединений. Не исключена при этом также активация ядра бензола до ион-радика-

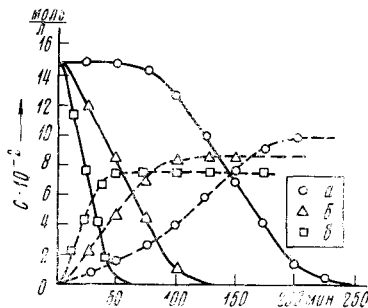


Рис. 1. Кинетические кривые реакции оксиацилирования бензола в присутствии дифторида ксенона. Сплошные кривые — изменение концентрации дифторида ксенона; штриховые — изменение концентрации фенилбензоата. а — при 7°; б — при 15°; в — при 25°С

ла побочными продуктами реакции, в частности фтористым водородом, как это имеет место при фторировании (⁴).

Авторы выражают благодарность В. А. Смирчеку и В. А. Нестерову за хроматографический и масс-спектрометрический анализы.

Поступило
1 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Sladky, *Angew. Chem.*, **81**, 330, 536 (1969); **82**, 357 (1970). ² J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7371 (1968). ³ M. Eisenberg, D. D. Desmar, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **6**, 29 (1970). ⁴ M. J. Shaw, J. A. Weil et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5096 (1970).