

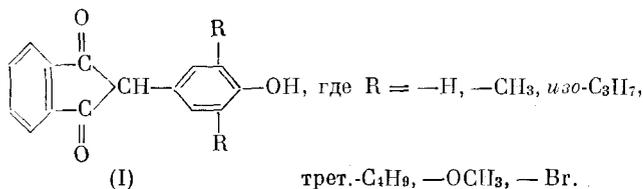
В. В. МОИСЕЕВ, И. Т. ПОЛУЭКТОВ

**ОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ 2-АРИЛИНДАНДИОНЫ-1,3
В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 19 I 1972)

В работах (1-5) была показана высокая реакционная способность 2-ариллиндандионов-1,3 в радикальных реакциях. По поведению в этих реакциях β-дикетоны похожи на фенолы: реагируют со стабильными радикалами (6), ингибируют автоокисление углеводородов (7), полиолефинов (8), полиамидов (9), проявляют специфические свойства — являются передатчиками цепи при термической полимеризации стирола (10, 11), эффективными активаторами эмульсионной полимеризации (12).

Среди замещенных 2-ариллиндандионов-1,3 представляют несомненный интерес соединения I, имеющие в положении 2 фрагмент пространственно-затрудненного фенола, который входит в большинство фенольных антиоксидантов, применяемых в промышленности.



Наличие в одной молекуле двух радикально-активных центров позволяет предполагать, что соединения I проявят высокую эффективность при стабилизации полимеров, а фталоильная группа снизит летучесть антиоксидантов при повышенных температурах по сравнению с соответствующими фенолами.

Таблица 1

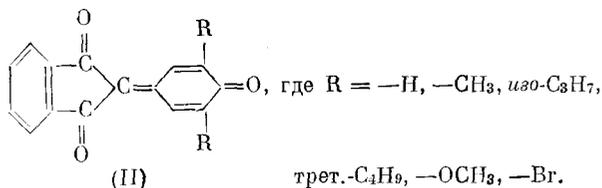
4-Оксизамещенные 2-ариллиндандионы-1,3 (I)

	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
2-(4'-Оксифенил)-индандион-1,3*	92	176—177					
2-(4'-Окси-3',5'-диметилфенил)-индандион-1,3	81	249—250	76,60	5,47	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	76,67	5,29
2-(4'-Окси-3',5'-диизопропилфенил)-индандион-1,3	17	149—150	78,16	6,65	C ₂₁ H ₂₂ O ₃	78,23	6,87
2-(4'-Окси-3',5'-дитрет.бутилфенил)-индандион-1,3	99,5	215,5—216,5	79,17	7,05	C ₂₃ H ₂₆ O ₃	78,82	7,47
2-(4'-Окси-3',5'-диметоксифенил)-индандион-1,3	29	200,5—201,5	68,32	4,47	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	68,44	4,74
2-(4'-Окси-3',5'-дибромфенил)-индандион-1,3	15	239,5—240,5	45,31	2,03	C ₁₅ H ₈ Br ₂ O ₃	45,48	2,04

*Т. пл. 178—179° (13).

	Т. пл., °С	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
		С	Н		С	Н
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-циклогексадиен-2,5-он-1	198—199	75,61	3,49	C ₂₃ H ₈ O ₃	76,22	3,39
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-он-1	227—228	77,31	4,75	C ₁₇ H ₁₂ O ₃	77,26	4,58
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-2,6-диизопропилциклогексадиен-2,5-он-1	172—172,5	78,51	5,89	C ₂₁ H ₂₀ O ₃	78,72	6,25
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-2,6-дизет-бутилциклогексадиен-2,5-он-1	170,5—171,5	79,01	6,16	C ₂₃ H ₂₄ O ₃	79,31	6,89
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-2,6-диметоксциклогексадиен-2,5-он-1	293—294,5	68,38	4,37	C ₁₇ H ₁₂ O ₅	66,91	4,08
4-(Индандион-1', 3'-ил-2'-ен)-2,6-дибромциклогексадиен-2,5-он-1	247—248	45,48	1,53	C ₁₅ H ₆ Br ₂ O ₃	45,72	1,53

Все соединения I, за исключением первого представителя (¹³), в литературе не описаны. Характеристика этих соединений приведена в табл. 1. Соединения I легко окисляются окисью серебра в производные циклогексадиенона (II) с количественным выходом (табл. 2).



Соединения II представляют собой вещества красно-коричневого цвета. При добавлении к их спиртовым или ацетоновым растворам водного раствора щелочи наблюдается появление интенсивной зеленой окраски, которая исчезает со временем. Зеленые растворы дают сигнал э.п.р., представляющий собой узкий синглет. При действии щелочи на ацетоновый или

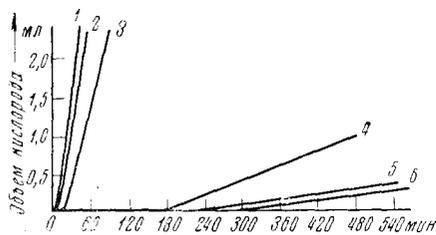


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода каучуком СКДЛ в присутствии антиоксидантов с концентрацией 0,02 мол/кг. 1 — без антиоксиданта; 2 — 2-фенилиндандион-1,3; 3 — 2-(4'-оксифенил)-индандион-1,3; 4 — ионол; 5 — 2'-(4-окси-3',5'-диметилфенил)-индандион-1,3; 6 — 4-(индандион-1',3'-ил-2'-ен)-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-он-1

спиртовый раствор 4-(индандион-1',3'-ил-2'-ен)-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-она-1 в отсутствие кислорода сигнал э.п.р. не наблюдается. При растворении соединений II (где R = CH₃ или Br) в спиртовой щелочи в среде инертного газа раствор приобретает малиновую окраску, при подкислении которого выделяются соответствующие соединения I. В работе (¹⁴) проводилось окисление 2-(4'-оксифенил)-индандиона-1,3 хлорным железом. Авторы считают, что выделяется димер, способный диссоциировать на радикалы при действии щелочи.

Соединения I и II были исследованы как стабилизаторы термоокисления полибутадиенового каучука СКДЛ при 130°. Оценка эффективности производилась по величине индукционного периода, скорости окисления

полимера после индукционного периода. Приводим значения индукционных периодов τ окисления каучука СКДЛ в присутствии 0,02 мол/кг полимера некоторых указанных соединений:

Ионол

2-Фенилиндандион-1,3	7
2-(4'-Оксифенил)-индандион-1,3	24
2-(4'-Окси-3',5'-диметилфенил)-индандион-1,3	230
2-(4'-Окси-3',5'-диизопропилфенил)-индандион-1,3	34
2-(4'-Окси-3',5'-дитрет.-бутилфенил)-индандион-1,3	125
2-(4'-Окси-3',5'-диаллилфенил)-индандион-1,3	50
2-(4'-Окси-3',5'-диметоксифенил)-индандион-1,3	240
2-(4'-Окси-3',5'-дибромфенил)-индандион-1,3	20
4-(Индандион-1',3'-ил-2'-ен)-циклогексадиен-2,5-он-1	21
4-(Индандион-1',3'-ил-2'-ен)-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-он-1	300
Каучук без антиоксиданта	3

Из полученных данных видно, что ингибирующая эффективность некоторых синтезированных соединений находится на уровне ионола и даже превосходит его. Соединения II, которые не имеют активного атома водорода, по эффективности равны или превосходят соответствующие соединения I. 2-Фенилиндандион-1,3 не ингибирует окисление ненасыщенного каучука СКДЛ в отличие от действия на насыщенные полимеры полиэтилен и полипропилен⁽⁸⁾. Характерной особенностью ряда соединений I и II является малая скорость окисления полимера в их присутствии после индукционного периода (рис. 1). Однако синергической смеси соединения I и II (где R=CH₃) не дают.

Соединения I, за исключением вещества, где R-трет.-бутил, синтезировались конденсацией Дикмана⁽¹⁵⁾ с применением этилацетата по общей методике. К перемешиваемому раствору метилата натрия, полученному из 3,7 г натрия и 60 мл метанола, в атмосфере аргона прибавлялся раствор 0,04 г-мол соответствующего ароматического альдегида и 0,04 г-мол фталида в 40 мл сухого этилацетата. Реакционную смесь кипятили в течение 3—20 час. Затем летучие продукты отгоняли, остаток растворяли в воде и малшново-красный раствор подкисляли соляной кислотой. Выделившийся продукт кристаллизовали из уксусной кислоты. 2-(4'-Окси-3',5'-дитрет.-бутилфенил)-индандион-1,3 синтезировался изомеризацией метилата натрия соответствующего бензальпроизводного, полученного конденсацией фталевого ангидрида и 4-окси-3,5-дитрет.-бутилфенилуксусной кислоты в присутствии безводного ацетата калия по общей методике⁽¹⁶⁾. Соединения I, за исключением бромзамещенного, представляют собой вещества светло-желтого цвета. 2-(4'-Окси-3',5'-дибромфенил)-индандион-1,3 кристаллизуется из спирта в фенольной форме в виде фиолетовых пластинок. При нагревании до температуры плавления фенольная форма переходит в бесцветную дикетоформу. Из горячей ледяной уксусной кислоты дибромпроизводное кристаллизуется в дикетоформе. 2-(4'-Оксифенил)-индандион-1,3 и 2-(4'-окси-3',5'-диметоксифенил)-индандион-1,3 легко растворяются в водном растворе соды и полученные растворы обладают свойствами провяителей галоидсеребряных фотобумаг и фотопленок.

Соединения II получались окислением производных индандиона-1,3 (I) окисью серебра по следующей методике. Раствор 0,04 г-мол соединения I в 200 мл сухого бензола кипятили 6 час. с 1 г сухой окиси серебра и 2 г безводного сульфата натрия. Раствор фильтровали и упаривали, продукты кристаллизовали из бензола. Строение соединений I и II подтверждается у.-ф., и.-к. спектрами и спектрами я.м.р.

Индукционные периоды окисления каучука СКДЛ в присутствии стабилизаторов определялись на установке типа⁽¹⁷⁾. Стабилизаторы вводи-

лись в виде спиртового раствора в бензольный раствор каучука, характеристическая вязкость исходного каучука в толуоле при 25° равнялась 2, 1. Навеска полимера для окисления составляла 0,12 г.

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступило
17 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Моисеев, Новые акцепторы свободных радикалов, Кандидатская диссертация, Воронеж, 1966. ² Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, ЖОХ, 34, 3851 (1964). ³ Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, Журн. орг. хим., 1, 1375 (1965). ⁴ В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, там же, 3, 734 (1967). ⁵ Л. П. Залукаев, В. В. Моисеев, В. Б. Фуки, Сборн. Свободно-радикальные процессы в биологических системах, «Наука», 1966, стр. 28. ⁶ В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Журн. орг. хим., 3, 731 (1967). ⁷ Л. П. Залукаев, И. А. Рязанова, В. Б. Фуки, Сборн. Электроника и химия в кардиологии, Воронеж, в. 2, 1965, стр. 104. ⁸ И. Р. Янсон, В. П. Карливан и др., Уч. зап., Рижск. политехнич. инст., Химия, 27, 19 (1967). ⁹ А. М. Толкс, У. К. Роде и др., Уч. зап. Рижск. политехнич. инст., Химия, 27, 5 (1967). ¹⁰ В. В. Моисеев, Л. П. Залукаев, Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технол., 10, 67 (1967). ¹¹ В. В. Моисеев, Е. Г. Гусева, В. Н. Щеголева, ДАН, 182, 1335 (1968). ¹² В. В. Моисеев, И. М. Целых, Е. Г. Гусева, Авт. свид. СССР, 275 404 (1968); Откр., изобретения, пром. образцы, товарные знаки, № 22, 89 (1970). ¹³ R. L. Horton, K. S. Murdock, J. Org. Chem., 25, 938 (1960). ¹⁴ О. Я. Нейланд, П. Я. Романовский, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1970, 249. ¹⁵ S. L. Shapiro, K. Geiger et al., J. Org. Chem., 26, 3580 (1961). ¹⁶ В. Ошкая, Сборн. Циклические β-дикетоны, Рига, 1961, стр. 110. ¹⁷ А. Б. Гапицкий, М. Б. Гапицкий и др., Каучук и резина, 27, № 12, 44 (1968).