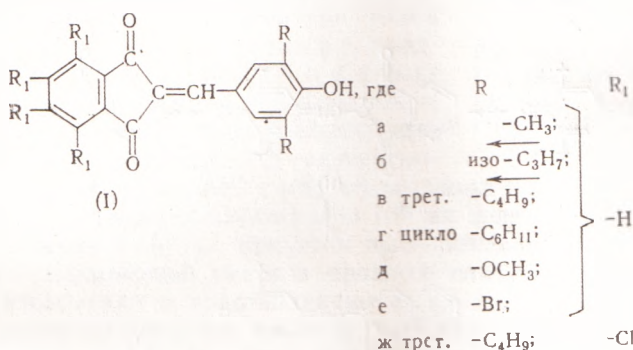


И. Т. ПОЛУЭКТОВ, В. В. МОИСЕЕВ, И. Ф. ГАЙНУЛИН

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИЗАМЕЩЕННЫХ
2-БЕНЗИЛИДЕНИНДАНДИОНОВ-1,3

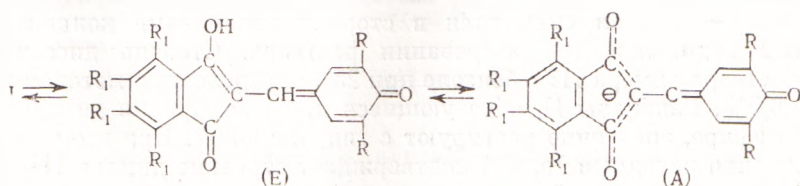
(Представлено академиком М. И. Кабачником 23 III 1974)

В работах (1, 2) показано, что 2-ариллиндандионы-1,3 являются новым классом радикально-активных соединений. Несомненный интерес в радикальных реакциях представляют (3) замещенные индандиона-1,3, имеющие в своем строении фрагмент пространственно-затрудненного фенола, который входит в большинство фенольных антиоксидантов, применяемых в промышленности. В связи с этим нами синтезированы и изучены радикальные реакции оксизамещенных 2-бензилидениндандионов-1,3 общей формулы (I):



Соединения I получены конденсацией (4) индандиона-1,3 с соответствующими производными 4-оксибензальдегида, и представляют собой кристаллические вещества светло-желтого или оранжевого цвета, растворимые в ацетоне, диоксане, бензоле, спирте (табл. 1).

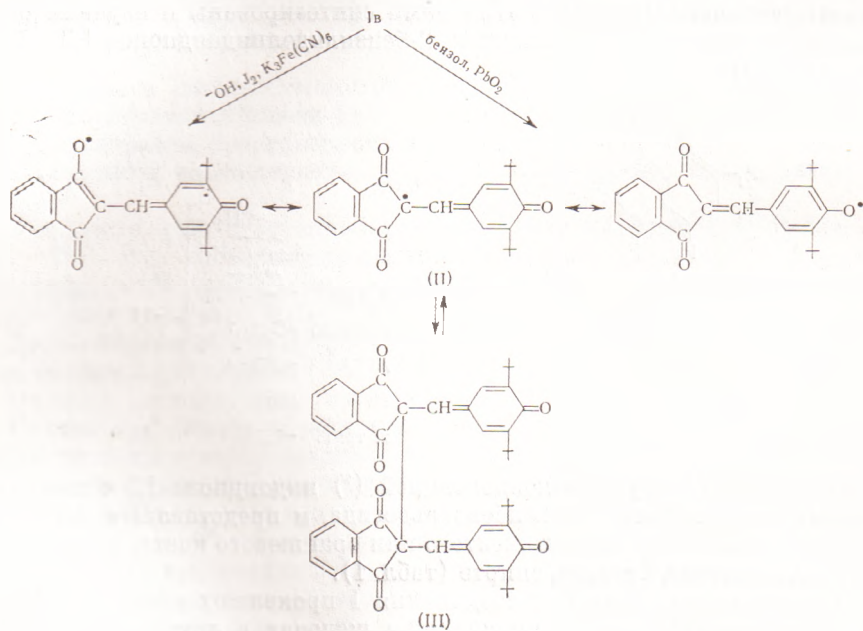
По химическим свойствам соединения I проявляют сходство с 2-ариллиндандионами-1,3. Они растворяются в щелочах с интенсивно-красным окрашиванием, характерным для анионной формы (5) 2-ариллиндандионов-1,3. При переходе от неполярного растворителя циклогексана к этиловому спирту для соединений I наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения. Для соединения I в циклогексане λ_{\max} 410 нм, в этиловом спирте λ_{\max} 430–510 нм, для натриевой соли этого соединения в спирте λ_{\max} 510 нм. Следовательно, 4-оксизамещенные 2-бензилидениндандионы-1,3, как и 2-ариллиндандионы-1,3, могут находиться в растворах в дикетонной (I), анионной (A) и, возможно, в енольной (E) формах.



Специфичность таутомерии в данном случае заключается в переносе удаленного фенольного протона на карбонильную группу индандиониль-

ного цикла с одновременной перестройкой ароматической системы связей в циклогексадиеноновую и стабилизацией в щелочной среде отрицательного заряда в виде индандионильного аниона. В и.к. спектре натриевой соли соединения I в отсутствие характерный дублет $1678-1720\text{ см}^{-1}$ для β -дикетогруппы и полоса поглощения фенольного гидроксила, но имеется интенсивная полоса 1710 см^{-1} для карбонила анионной системы и дублет $1610-1630\text{ см}^{-1}$, характерный для сопряженного карбонила метиленихинонов⁽⁶⁾. Следует отметить, что соединения I в твердом состоянии находятся в форме межмолекулярных ассоциатов. Полоса поглощения ($3265-3572\text{ см}^{-1}$) гидроксильной группой для твердых образцов уширена и смещена в длинноволновую область и.к. спектра по сравнению с узкой полосой ($3595-3620\text{ см}^{-1}$) в растворе CCl_4 .

Существенной особенностью соединений I является способность участвовать в радикальных реакциях окисления в анионной и кетонной формах. Анионная форма соединения Iв, как и 2-фенилиндандион-1,3⁽²⁾, окисляется неорганическими окислителями с образованием индандионильных радикалов II, рекомбинирующих в димер III, по схеме:



В бензоле это соединение окисляется как пространственно-затрудненный фенол. Образующиеся при этом феноксильные радикалы изомеризуются по системе сопряжения в индандионильные и дают димер III. Соединение III кристаллизуется из ацетона в виде сольвата состава 1:1. При выдерживании на воздухе или нагревании до температуры плавления ацетон улетучивается и кристаллы при этом разрушаются.

Интересным свойством димера III является его способность в растворах диссоциировать на стабильные свободные радикалы II, причем равновесие димер — радикал смещается в сторону увеличения концентрации свободных радикалов при нагревании раствора. Степень диссоциации $0,03\text{ M}$ раствора димера III в бензоле при 25° , определенная методом э.п.р., равна $\sim 6,5\%$. Радикалы II, образующиеся при растворении димера в диэтиловом эфире, энергично реагируют с гидрохиноном. При этом выделен количественно исходный Iв, что подтверждает строение димера III. Радикалы II обладают высокой стабильностью по отношению к кислороду, что подтверждается сохранением интенсивно-зеленой окраски и сигнала э.п.р. раствора при кипячении его в атмосфере воздуха в течение 6 час. Спектр

э.п.р. (рис. 1а) 0,0025 M раствора димера в CCl_4 при 25° представляет собой частично совмещенный дублет триплетов. Соотношение интенсивностей разрешенных крайних компонент равно 1 : 2. Такой вид спектра обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с протоном α_{CH} -группы и двумя мета-протонами бензольного кольца (рис. 1б), если рассматривать радикал II как феноксильный. Константы сверхтонкого взаимодействия соответственно равны $a_{\text{CH}}=3,0$ и $a_{\text{M-H}}=1,8$ э, g -фактор равен 2,004. Дублеты очень малой интенсивности на краях спектра, по-видимому, следует отнести к частичному взаимодействию неспаренного электрона с природным изотопом ^{13}C , как это имеет место в случае 2,4,6-три-трет.-бутилфеноксила (7). Низкое значение константы с.т.в. $a_{\text{CH}}=3,00$ э по сравнению с $a_{\text{CH}}=5,95$ э для гальвиноксила (6) свидетельствует о высокой степени участия индандионильной группы в делокализации неспаренного электрона по системе сопряженных π -связей. Диссоциация димера III на свободные радикалы имеет место и в твердом состоянии. Концентрация спинов при комнатной температуре равна $1,7 \cdot 10^{21}$ на 1 моль/димера. Сигнал э.п.р. представляет собой синглет с $\Delta H=8,4$ э и g -фактором 2,004. Сольват димера III с ацетоном сигнала э.п.р. не дает. 4-Оксызамещенные 2-бензилидениндандионы-1,3 (I) синтезировались по общей методике. 0,5 г-мол. индандиона-1,3 и 0,5 г-мол. соответствующего ароматического альдегида в 100 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 2–6 час. при этом высокоплавкие продукты кристаллизуются из реакционной смеси в процессе синтеза. После охлаждения кристаллы отсасывают и кристаллизуют из диоксана. Соединения Ib и Ic кристаллизуются из уксусной кислоты. 2-(4'-Окси-3',5'-ди-трет.-бутилбензилиден)-индандион-1,3 (Iв) после реакции содержит примесь исходного

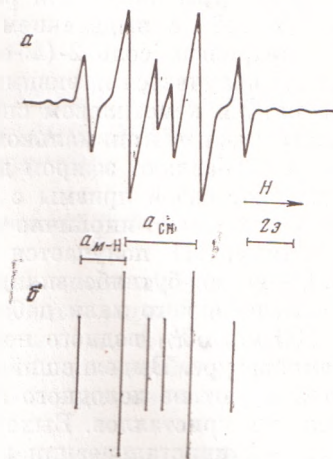


Рис. 1. Спектр э.п.р. радикала II в CCl_4 при 25° (а) и схематическое изображение сверхтонкой структуры из найденных констант с.т.в. (б)

Таблица 1

4-Оксызамещенные 2-бензилидениндандионы-1,3 (I)

Соединение	Название	Выход, %	Т. пл., $^\circ\text{C}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
а	2-(4'-Окси-3',5'-диметилбензилиден)-индандион-1,3	81	273—274	77,81	5,21	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$	77,67	5,44
б	2-(4'-Окси-3',5'-диизопропилбензилиден)-индандион-1,3	75	175—176	79,99	6,59	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$	79,03	6,64
в	2-(4'-Окси-3',5'-ди-трет.-бутилбензилиден)-индандион-1,3	91	156,5—157,5	79,22	7,37	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$	79,51	7,24
г	2-(4'-Окси-3',5'-дициклогексилбензилиден)-индандион-1,3	61	277—278	81,62	7,36	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_3$	81,11	7,31
д	2-(4'-Окси-3',5'-диметоксибензилиден)-индандион-1,3	74	227—228	69,12	4,12	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$	69,66	4,55
е	2-(4'-Окси-3',5'-дибромбензилиден)-индандион-1,3	70	325—326	47,24	2,15	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$	47,09	1,98
ж	2-(4'-Окси-3',5'-ди-трет.-бутилбензилиден)-4,5,6,7-тетрахлориндандион-1,3	75	271—272	57,32	4,35	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{O}_3$	57,59	4,44

альдегида, от которого освободиться путем кристаллизации из растворяющих не удается. Альдегид легко удаляется из продукта Iв возгонкой при остаточном давлении 10^{-2} — 10^{-3} мм рт.ст. и температуре 145 — 150° . Затем после двукратной кристаллизации из уксусной кислоты или бензола получается продукт в виде кристаллосольватов состава 1:1, которые около температуры плавления разрушаются. Сольват с бензолом плавится при $154,5$ — 156° с выделением растворителя.

Натриевая соль 2-(4'-окси-3', 5'-ди-трет.-бутилбензилиден)-индандиона 1,3 получается из эквимолекулярных количеств соединения Iв и метилата натрия в метиловом спирте. После отгонки спирта в вакууме остаток растворяют в минимальном количестве сухого ацетона, раствор фильтруют и разбавляют эфиром до начала выделения кристаллов, которые представляют собой призмы с зеленоватым блеском. Кристаллы, растертые в порошок, имеют кирпично-красный цвет.

Димер III получается тремя способами. В раствор 3,6 г 2-(4'-окси-3', 5'-ди-трет.-бутилбензилиден)-индандиона-1,3 в 200 мл 1,5% водного раствора едкого кали добавляют при перемешивании раствор 3,8 г иода в 100 мл 50% водного иодистого калия в течение часа при комнатной температуре. Выделившийся осадок отсасывают, промывают водой и кристаллизуют из холодного ацетона путем добавления воды до начала выделения кристаллов. Выход 3г (83%), т. пл. 173 — 174° (разл.). После двукратной кристаллизации и сушки в вакууме т. пл. 179 — 180° (разл.).

Найдено %: С 80,24; Н 7,05
С₄₈Н₅₀O₆. Вычислено %: С 79,6; Н 6,99

Мол. вес найден 653 (криоскопия в бензоле), вычислен 723. И.-к. спектр: 1742, 1710, 1620, 1595 см⁻¹.

В раствор 1,8 г соединения Iв в 100 мл 1,5% водного раствора едкого кали добавляют раствор 3,3 г красной кровяной соли в 50 мл воды при перемешивании в течение часа при комнатной температуре. Выделившийся продукт III отсасывают, промывают водой и кристаллизуют из водного ацетона, выход 1 г (55%), т. пл. 173 — 174° . После двукратной кристаллизации т. пл. 179 — 180° (разл.).

Смесь 1,8 г соединения Iв и 7,08 г двуокиси свинца в 100 мл сухого бензола встряхивают в среде аргона в течение 20 час. Двуокись свинца отсасывают, фильтрат упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют из водного ацетона. Выход 0,5 г (27%), т. пл. 175 — 176° (разл.). После двукратной кристаллизации т. пл. 179 — 180° (разл.).

К раствору 0,35 г димера III в 20 мл диэтилового эфира прибавляют 0,1 г чистого гидрохинона в атмосфере аргона. Зеленая окраска исходного раствора переходит в желтую. Растворитель упаривают под вакуумом, бензохинон и хингидрон из реакционной массы возгоняют при 150° и давления 10^{-1} — 10^{-2} мм рт.ст. Оставшийся продукт имеет т. пл. $154,5$ — 156° и не дает депрессии с соединением Iв.

Регистрация спектров осуществлялась на серийном радиоспектре РЭ-1301 с цилиндрическим резонатором. Для калибровки спектра использовался бензольный раствор 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Концентрация радикалов в растворе димера определялась сравнением с эталонным образцом ДФПГ.

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

Поступило
14 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Моисеев, Кандидатская диссертация, Воронеж, 1966. ² В. В. Моисеев, И. Т. Полуэктов, Усп. хим., т. 42, 471 (1973). ³ В. В. Моисеев, И. Т. Полуэктов, ДАН, т. 205, 357 (1972). ⁴ А. Арен, Сборн. Циклические β-дикетоны, Рига, 1964, стр. 155. ⁵ Л. Линаберг, О. Нейланд и др., ДАН, т. 154, 1388 (1964). ⁶ В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, М., 1972, стр. 188, 187, 124. ⁷ А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, т. 8, 34 (1967).