


$$NJK \ 547.442 + 547.384 + 541.451$$

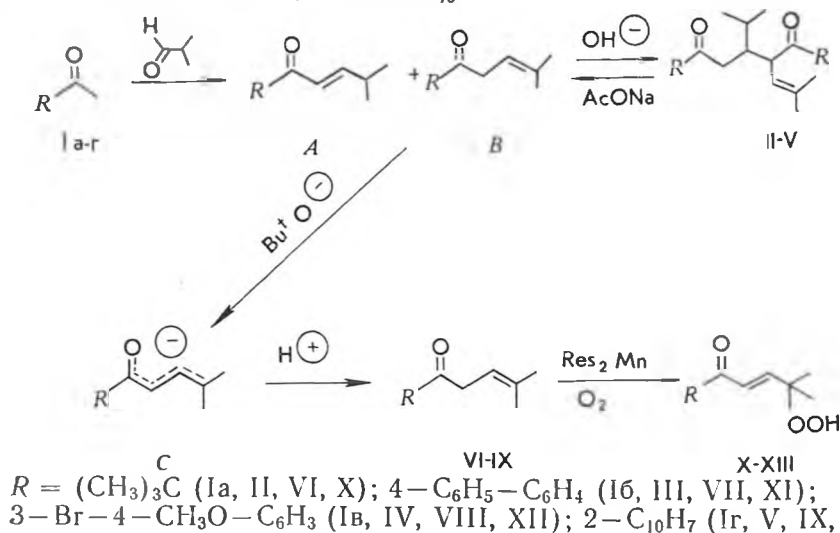
В. А. МЕЖЕНЦЕВ, Л. С. НОВИКОВ

СИНТЕЗ И ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ β, γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

В продолжение исследований [1, 2] в настоящей работе приводятся данные по синтезу и окислению молекулярным кислородом ряда новых β , γ -непредельных кетонов.

Конденсация пинаколина Ia и ряда метиларилкетонов Ib—г с изобутиральдегидом в метаноле в присутствии едкого кали протекает с образованием равновесной смеси α , β - и β , γ -непредельных кетонов A и B, которые по реакции межмолекулярной конденсации превращаются в β , γ -непредельные 1, 5-дикетоны II—V аналогично известному [3, 4]. Ретрореакция Михаэля синтезированных дикетонов [5], осуществляемая при нагревании их в вакууме в присутствии ацетата натрия, приводит к смеси изомерных кетонов. Так, в случае дикетона V, по данным ПМР спектров, отношение сопряженного A и несопряженного B кетонов составляет 30 : 70. В связи с тем, что исследованные превращения не позволяют получить индивидуальные соединения, для получения β , γ -непредельных кетонов (VI—IX), не содержащих примесей сопряженных кетонов, полученные смеси изомерных кетонов были подвергнуты нагреванию с избытком трет-бутилата калия в трет-бутаноле и последующей нейтрализацией реакционной смеси при пониженной температуре. Отсутствие в продуктах реакции сопряженных кетонов в этом случае можно объяснить протонированием мезомерного диенолят-аниона C, которое направляется кинетически по α -углеродному атому [1].

Жидкофазное окисление синтезированных β , γ -непредельных кетонов (VI—IX) молекулярным кислородом в этилацетате при 30—50 °C в присутствии в качестве катализатора резината марганца приводит, как и в ранее описанных примерах [6], к γ -гидропероксидам α , β -непредельных кетонов XI—XIII с выходом 59—73 %.



Параметры спектров ПМР соединений VI—XIII

Соединение	Химические сдвиги, δ , м. д.
VI	1,10 (9H, c), 1,60 (3H, c), 1,73 (3H, c), 3,10 (2H, д, $J=7$ Гц), 5,24 (1H, т, $J=7$ Гц)
VII	3,48 (2H, д), 1,69 (6H, c), 5,34 (1H, тм), 7,20—8,00 (9H, м)
VIII	1,70 (6H, c), 3,48 (3H, c), 3,51 (2H, д), 6,65 (1H, м), 7,58 (1H, м), 7,85 (1H, м)
IX	1,70 (6H, c), 3,56 (2H, д), 5,38 (1H, тм), 7,00—8,40 (7H, м)
X	1,12 (9H, c), 1,35 (6H, c), 6,56 (2H, кв, $J=16$ Гц), 8,92 (1H, c)
XI	1,42 (6H, c), 6,76 (2H, кв, $J=16$ Гц), 7,10—8,20 (9H, м), 9,00 (1H, c)
XII	1,45 (6H, c), 3,94 (3H, c), 6,94 (2H, кв, $J=16$ Гц), 6,80—7,98 (3H, м), 8,90 (1H, c)
XIII	1,46 (6H, c), 7,13 (2H, кв, $J=16$ Гц), 7,50—8,42 (7H, м), 8,56 (1H, c)

Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрами.

В ИК спектрах кетонов VI—IX и дикетонов III—V полосы поглощения карбонильных групп проявляются в области 1677—1693 см^{-1} . В спектрах гидропероксидов X—XIII имеются полосы поглощения в области 1665—1675 см^{-1} , $\nu\text{C} = \text{O}$; 1630—1635 см^{-1} , $\nu\text{C} = \text{C}$, 890 см^{-1} , $\nu\text{O} - \text{O}$; 3540 и 3350—3360 см^{-1} , νOON .

Масс-спектры синтезированных соединений II—XIII содержат интенсивные пики молекулярных ионов (M^+), соответствующие вычисленным значениям молекулярных масс.

Спектры ПМР β , γ -непредельных кетонов VI—IX (табл. 1) содержат сигналы протонов при 1,69 м. д. (6H, 2c), 3,52 м. д. (2H, д) и 5,36 м. д. (1H, м), согласующиеся с литературными данными [7, 8].

В ПМР спектрах гидропероксидов X—XIII (см. табл. 1) сигналы метильных протонов в области 1,45 м. д. (6H) характерны для метилов, присоединенных к четвертичному атому углерода. Сигналы олефиновых протонов резонируют в слабом поле при 6,94 м. д. (2H, АВ-система, $J=16$ Гц). Сигнал протона, характеризующий гидропероксидную группу, уширен и проявляется в более слабом поле при 8,90 м. д. (1H, c).

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, а также методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (10 %-ный силиконовый эластомер SE-30 на хроматоне N-AW). ИК спектры синтезированных веществ сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr, в пленке, в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометрах Varian HA-100 и JNMPS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ и температуре напуска 20 и 40 $^{\circ}\text{C}$.

Непредельные 1, 5-дикетоны III, IV получены по методу [3]. Окисление β , γ -непредельных кетонов и определение гидропероксидов проводили аналогично работе [6].

Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в табл. 2.

2-Метил-5-изопропил-4, 6-ди(трет-бутаноил)-2-гексен (II). К раствору 40 г едкого кали в 200 мл метанола при температуре 45 $^{\circ}\text{C}$ прибавляли 50 г пинаколина Ia, 100 мл изобутиральдегида и выдерживали при этой температуре в течение 70 мин. Реакционную смесь охлаждали, раз-

β , γ -Непредельные кетоны и γ -гидропероксиды α , β -непредельных кетонов

Соединение	R	Выход, %	$t_{пл}, ^\circ C$ $t_{кип}, ^\circ C$ / мм. рт. ст., n_D^{20}	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		M^+
				С	Н		С	Н	
VI*	$(CH_3)_3C$	62	61—62/1 1,4457	77,7	11,9	$C_{10}H_{18}O$	77,9	11,8	154
VII	$4-C_6H_5-C_6H_4$	90	76—77	86,5	7,2	$C_{18}H_{18}O$	86,4	7,3	250
VIII	$3-Br-4-CH_3O-C_6H_3$	78	65—66	54,9	5,4	$C_{13}H_{15}BrO_2$	55,1	5,3	283
IX	$2-C_{10}H_7$	71	45—46	85,8	7,1	$C_{16}H_{16}O$	85,7	7,1	224
X	$(CH_3)_3C$	72	19—20	64,4	9,7	$C_{10}H_{18}O_3$	64,5	9,7	186
XI	$4-C_6H_5-C_6H_4$	89	119—120	76,4	7,6	$C_{18}H_{18}O_3$	76,6	6,4	282
XII	$3-Br-4-CH_3O-C_6H_3$	79	73—74	49,7	4,7	$C_{13}H_{15}BrO_4$	49,5	4,8	315
XIII	$2-C_{10}H_7$	63	88—89	75,1	6,3	$C_{16}H_{16}O_3$	75,0	6,2	256

* По данным [11], кип. 72—73° С/19 мм. рт. ст.

бавляли водой, нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой, экстрагировали бензолом, бензольные вытяжки промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме, а остаток фракционировали при 1 мм рт. ст. до появления признаков разложения продукта. Закристаллизовавшийся в перегонной колбе после охлаждения осадок промывали охлажденным метанолом и высушивали. Получено 18 г дикетона II; $t_{пл}$. 131—132° С (метанол). Отобранную фракцию изомерных непредельных кетонов ($t_{кип}$. (61—66° С)/мм рт. ст., n_D^{20} 1,4420) обрабатывали метанольным раствором едкого кали в условиях приведенной конденсации, выделение 1, 5-дикетона II проводили аналогично. Общий выход продукта — 80 %. Найдено, %: 77,6; Н 11,9, $C_{20}H_{36}O_2$. Вычислено, %: С 77,9; Н 11,8. M^+ 308 — масс-спектрометрически. ИК спектр (KBr): 1700 cm^{-1} $\nu_{C=O}$. Спектр ПМР (CCl_4 : 0,88 м. д. (6H, 2д, $J=7$ Гц, $(CH_3)_2CH$), 1,40 м. д. (1H, м, $J=7$ Гц, $CH(CH_3)_2$), 1,10 м. д. (18H, с 2 $(CH_3)_3C$), 2,46 м. д. (1H, м, $CHCH_2$), 2,1—2,84 (2H, м, $CH_2C=O$), 3,88 м. д. (1H, 2д, $J=10$ Гц, $J=6$ Гц, $CHCH$), 5,02 м. д. (1H, д, $J=10$ Гц, $CH=C(CH_3)_2$).

2-Метил-5-изопропил-4, 6-ди(3-Br-4-метоксибензоил)-2-гексен (V). К раствору 56 г едкого кали и 160 г 3-бром-4-метоксиацетифенона IV в 430 мл метанола при температуре 55—60° С прибавляли 100 мл изомасляного альдегида и выдерживали при температуре 50—55° С в течение 4 ч. Охлажденную реакционную смесь разбавляли водой и нейтрализовали разбавленной уксусной кислотой. Выпавший продукт промывали водой, метанолом и перекристаллизовывали из смеси бензол—метанол. Получено 147 г (68,7 %) дикетона V; $t_{пл}$. 147—148° С. Найдено, %: С 55,0; Н 5,2. $C_{26}H_{30}Br_2O_4$. Вычислено, %: С 55,1; Н 5,3. M^+ 566. УФ спектр λ_{max} 243 нм. Спектр ПМР ($CDCl_3$): 0,90 м. д. (6H, 2д, $J=7$ Гц, $(CH_3)_2CH$), 1,70 м. д. (м, 1H, $CH(CH_3)_2$), 2,52—3,20 м. д., 3H, м, CH_2CH), 1,32 и 1,70 м. д., 6H, 2д, $(CH_3)_2C=$), 4,28 м. д., 1H, 2д, $CHCH=$), 5,00 м. д. (1H, д, $J=10$ Гц, $CH=$), 3,96 м. д. (6H, с, 2 CH_3O), 6,80—8,14 м. д. (6H, м, 2 C_6H_3).

Синтез β , γ -непредельных кетонов (VI—IX). 0,2 г-мол 1-5-дикетона II—V нагревали в вакууме 1—2 мм в присутствии 4 г безводного ацетата натрия, отгоняя образующуюся смесь непредельных кетонов А и В. Отогнанную смесь соответствующих изомерных кетонов прибавляли к раствору 0,8—1,0 г-атом калия в 1300 мл трет-бутанола, кипятили в те-

чение 20—40 мин, охлаждали до комнатной температуры, выливали в ледяную воду, содержащую уксусную кислоту в количестве, необходимом для нейтрализации основания. Выпадающие при этом кристаллические продукты VII—IX отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизировали из метанола. Жидкий продукт экстрагировали из воды гексаном, промывали водой, сушили сульфатом натрия; полученные вытяжки фильтровали через 3 см слоя окиси алюминия, растворитель упаривали и отделяли продукт, не нуждающийся в дальнейшей очистке.

γ -Гидропероксиды α , β -непредельных кетонов (X—XIII). 0,2—0,25 г-мол соответствующего β , γ -непредельного кетона VI—IX растворяли в 40—70 мл этилацетата и окисляли кислородом при встряхивании в термостате при температуре 30—40 °С в присутствии 0,05—0,1 г резината марганца до 62—98 % превращения в гидропероксиды X—XIII, которые выделяли упариванием растворителя в вакууме и последующей кристаллизацией из бензола с добавлением небольшого количества петролейного эфира.

Список литературы

1. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 16.
2. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 11. С. 1018.
3. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Геогр. 1985. № 1. С. 21.
4. Новиков Л. С., Меженцев В. А., Тищенко И. Г. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. С. 2266.
5. Новиков Л. С., Тищенко И. Г. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1970. № 5. С. 79.
6. Тищенко И. Г., Новиков Л. С., Корсак И. И. // ЖОрХ. 1972. Вып. 3. С. 727.
7. Kachinsky J. L., Solomon R. G. // Journ. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1393.
8. Kosugi M., Hagiwara I., Sumija T., Magita T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 242.

УДК 541.15 : 577.152

Е. П. ПЕТРЯЕВ, Т. Г. ГЛУШОНОК,
А. В. ПАВЛОВ, В. Ф. РАДЧИКОВ, Е. В. ГЕРТ,
В. М. ГОРБАЧЕВ, Н. Л. ШАБАН, Н. А. ЯЦКО

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СОЛОМЫ НА ЕЕ ПЕРЕВАРИМОСТЬ IN VITRO

Использование физических, химических и механических методов предварительной обработки целлюлозосодержащих материалов увеличивает их реакционную способность при ферментативном гидролизе и, следовательно, повышает эффективность пищеварительных процессов в организме животных. Однако все эти методы далеко не совершенны. Например, химическая обработка кислотами, щелочами, отличаясь высокой эффективностью, приводит к загрязнению окружающей среды. Напротив, недостаточно эффективная радиационная обработка имеет такое существенное преимущество, как низкая стоимость [1]. На наш взгляд, одним из оптимальных путей может служить сочетание различных методов.

В настоящей работе исследовано влияние совместной радиационной и химической обработки соломы пшеницы на ее физико-химические свойства (кристалличность, степень полимеризации и т. д.), а также на переваримость в опытах с рубцовой жидкостью.

Химическая обработка образцов соломы осуществлялась растворами соляной кислоты и едкого натра в концентрации 0,1; 1; 5 % по методикам работы [2]. Образцы облучали на ускорителе электронов ИЛУ-6 мощ-