

щих менее 20 мас. % графита, имеют такой же порядок, как и для электродов, активных в процессе катодного выделения водорода.

Как видно из таблицы, коэффициент α для процесса анодного окисления иодида калия практически не зависит от состава электрода и составляет 0,045—0,050 В. Значение $\alpha\lambda$ колеблется в интервале 1,20—1,31. Такие значения коэффициента α и $\alpha\lambda$ могут быть связаны либо с тем, что процесс анодного окисления иодида калия лимитируется не электрохимической стадией, либо с тем, что истинное значение коэффициента переноса медленной электрохимической стадии близко к единице [9]. Однако для окончательного вывода необходимы дополнительные исследования.

В случае анодного выделения хлора коэффициент α и значение $\alpha\lambda$ в области плотностей тока от 10 до 100 мА/см² мало зависят от состава электрода (см. таблицу). Наклон тафелевского участка, равный 0,20—0,24 В, для хлорной реакции на графитовом электроде может быть связан с пористостью электрода [10, 11]. При этом истинное значение коэффициента α , по мнению авторов [10, 11], 0,10—0,12 В, что соответствует замедленной электрохимической стадии с участием одного электрона.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что электроды из смеси бисилицида тантала и графита обладают высокой активностью как в процессе катодного выделения водорода, так и в анодных процессах получения иодата калия и хлора. Для выяснения возможности их практического применения необходимы не только дополнительные электрохимические, но и исследования их коррозионной стойкости прежде всего при анодной поляризации.

Список литературы

1. Самсонов Г. В., Дворниа Л. А., Рудь Б. М. Силициды.— М., 1979.
2. Баранов А. П., Штейнберг Г. В., Багоцкий В. С.— Электрохимия, 1971, т. 7, № 3, с. 387.
3. Бурштейн Р. Х., Дрибинский А. В., Крюков Ю. Л., Пшеничников А. Г., Тарасевич М. Р.— Электрохимия, 1970, т. 6, № 9, с. 1356.
4. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник.— Л., 1978, с. 318.
5. Иоффе А. Ф.— В кн.: Физика полупроводников. М., 1957, с. 35.
6. Акимов А. Г., Астафьев М. Г.— В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., 1978, т. 7, с. 62.
7. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия.— М., 1965, с. 359.
8. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов.— М., 1976, с. 253.
9. Астахов И. И., Графов Б. М., Кабанов Б. Н. и др. Кинетика сложных электрохимических реакций.— М., 1981, с. 178.
10. Эренбург Р. Г., Кришталик Л. И.— Электрохимия, 1968, т. 4, № 8, с. 923.
11. Кришталик Л. И., Ротенбург З. А.— ЖФХ, 1965, т. 39, № 2, с. 328; № 4, с. 907.

УДК 547.442

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ

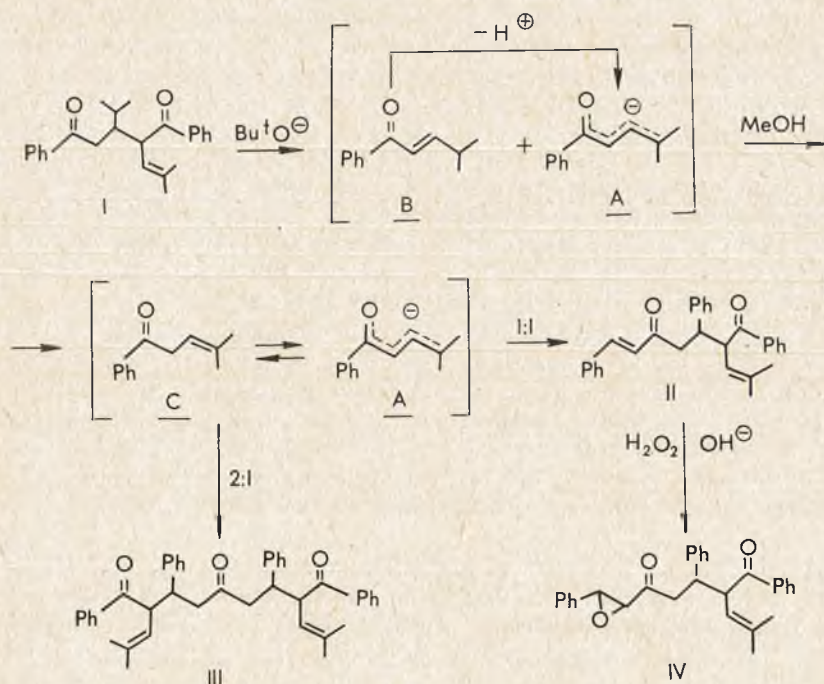
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ β , γ -ЕНОНОВ С ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОНОМ

Конденсация Михаэля кетонов и β -дикетонов с симметричными дивинилкетонами приводит к продуктам присоединения по одной или двум олефиновым связям либо продуктам их последующих превращений [1—3]. В то же время использование имеющих подвижные атомы водорода β , γ -енонов в качестве доноров в конденсации Михаэля имеет существенные ограничения ввиду возможности изомеризации их в присутствии оснований в сопряженные кетоны и самоконденсации [4—6].

В продолжение исследований по синтезу и изучению свойств функционально замещенных 1,5-дикетонов в настоящей работе на примере

4-метил-1-фенил-3-пентен-1-она изучено взаимодействие β , γ -енонов с дибензальацетоном.

Нами установлено, что в качестве своеобразного эквивалента β , γ -енонов ряда 4-метил-1-арил-3-пентен-1-она могут быть использованы более доступные и стабильные 2-метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексены, получаемые с высокими выходами при конденсации арилметилкетонов с изомасляным альдегидом [7, 8]. Так, дикетон I в присутствии избытка трет-бутоксиды калия в трет-бутаноле подвергается распаду, который может быть представлен как результат протекания ретро реакции Михаэля, образуя γ -диенолят-анион A и 4-метил-1-фенил-2-пентен-1-он B, который в результате депротонирования также превращается в A. Прибавление в этих условиях к диенолят-аниону A дибензальацетона, как оказалось, сопровождается протеканием процессов полимеризации. Было найдено, что частичная нейтрализация основания при пониженной температуре ледяной уксусной кислотой и разбавление реакционной смеси метанолом не сопровождается образованием B, а протонирование диенолят-аниона в кинетически контролируемых условиях приводит к 4-метил-1-фенил-3-пентен-1-ону C, находящемуся в равновесии с диенолят-анионом A. Последующее взаимодействие с дибензальацетоном в этом случае не осложняется протеканием побочных реакций, причем в зависимости от соотношения β , γ -енон C: дибензальацетон может быть получен как моно-, так и диаддукт. Так, при эквимолярном соотношении с выходом 71 % получен диолефиновый 1,5-дикетон II, в то время как при двукратном избытке β , γ -енона C основным продуктом реакции является трикетон III.



Строение синтезированных дикетонов II и III доказано элементарным анализом, подтверждено спектральными данными и эпексидированием сопряженной олефиновой связи соединения II щелочной перекисью водорода.

Спектр ПМР диолефинового 1,5-дикетона II, наряду с характерными сигналами протонов метиленовой группы (2,84 м. д., 2H, м), изобутильного фрагмента (1,50 м. д., 6H, 2с, 5,04 м. д., 1H, д, $J=10$ Гц) и двух метиновых протонов (4,42 м. д., 2д, $J_1=10$ Гц, $J_2=9,5$ Гц, 3,94 м. д., 1H,

дт), содержит сигналы арильных протонов в области 6,72—7,60 м. д. (15Н, м) и протонов сопряженной олефиновой связи, из которых на спектре виден лишь один, принадлежащий углеродному атому, находящемуся в α -положении к карбонилу (6,40 м. д., 1Н, д, $J=16$ Гц-транс), а сигнал протона β -углеродного атома маскируется сигналами протонов арильных заместителей. Наличие сопряженной олефиновой связи в молекуле аддукта II однозначно подтверждается сопоставлением со спектром ПМР продукта эпексидирования — соединения IV, в котором имеются сигналы протонов эпексидного цикла (3,28 и 3,60 м. д., 2Н, 2д, $J=2,5$ Гц-транс) и отсутствуют сигналы протонов стирильного фрагмента.

В спектре ПМР соединения III сигналы протонов сопряженной олефиновой связи также отсутствуют, а из сопоставления интегральных интенсивностей олефиновых, алифатических и ароматических протонов, а также данных масс-спектрометрического определения молекулярного веса следует, что синтезированное соединение является трикетонотом III.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометре JNMPS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

2-Метил-5,9-дифенил-4-бензоил-2,8-нонадиен-7-он II. К раствору 0,78 г (0,02 г-мол) калия в 25 мл трет-бутанола прибавляли 1,74 г (0,005 г-мол) 2-метил-5-изопропил-4,6-добензоил-2-гексена I и кипятили в течение 25 мин. Реакционную смесь охлаждали, добавляли 0,6 мл ледяной уксусной кислоты (0,01 г-мол), 2,34 г (0,01 г-мол) дибензальацетона, растворенного в 30 мл метанола, выдерживали при комнатной температуре в течение 5 ч. Реакционную смесь разбавляли водой, кристаллический продукт отфильтровывали, промывали на фильтре водой, охлажденным метанолот, гексаном и кристаллизовали из смеси бензол — метанол. Получено 2,9 г (71 %) аддукта II; $t_{\text{пл.}}$ 151—152 °С. Найдено, %: С 82,0; 6,8. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 82,1; Н 6,9. M^+ 408 — масс-спектрометрически. ИК спектр (KBr): 1678, 1615, 1595, 1580 см^{-1} .

1,2-Эпоксид-8-метил-1,5-дифенил-6-бензоил-7-нонен-3-он IV. К раствору 1,0 г (0,002 г-мол) 1,5-дикетона II в 250 мл смеси диоксана и метанола прибавляли 0,02 г-мол 30 %-ной перекиси водорода и 40 %-ного раствора едкого натра, поддерживая рН 10,5. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение суток, разбавляли водой, кристаллический продукт отфильтровывали, промывали на фильтре водой, метанолот, гексаном и кристаллизовали из смеси этилацетат — метанол.

Получено 0,6 г (57,7 %) эпоксид-1,5-дикетона IV; $t_{\text{пл.}}$ 181—182 °С. Найдено, %: С 82,2; Н 6,6. $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 82,0; Н 6,7. M^+ 424 — масс-спектрометрически. Спектр ПМР, δ : 1,60 и 1,68 (6Н, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 2,86 (2Н, д, CH_2), 3,28 и 3,60 (2Н, 2д, $J=2,5$ Гц, $\text{CH}-\text{CH}$),



3,84 (1Н, м, CHCH_2), 4,56 (1Н, 2д, $J_1=10$ Гц, $J_2=9$ Гц, CHCH=), 5,14 (1Н, д, $J=10$ Гц, CH=), 6,90—7,75 (15Н, м — ароматические).

2,12-Диметил-5,9-дифенил-4,10-добензоил-2,11-тридекандиен-7-он III. Синтезирован аналогично соединению II из 3,48 г (0,01 г-мол) дикетона I и 9,36 г (0,04 г-мол) дибензальацетона. Получено 6,8 г (53,1 %) трикетонотом III; $t_{\text{пл.}}$ 200—201 °С (бензол — метанол). Найдено, %: С 84,2; Н 7,4. $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 84,5; Н 7,3. M^+ 582 — масс-спектро-

метрически. Спектр ПМР, δ : 1,56 (12H, 2с, 2 (CH₃)₂C), 2,56 (4H, м, 2 CH₂CO), 3,60 (2H, м, CHCH₂), 4,36 (2H, CHCO), 5,04 (2H, д, 2CH), 6,90—7,70 (2OH, м—ароматические).

Список литературы

1. Назаров И. Н. Избранные труды.— М., 1961, с. 664.
2. Тиличенко М. Н.— ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 8, с. 2562.
3. Гудринице Э. Ю.— Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1980, с. 645.
4. Меженцев В. А., Тищенко И. Г. Новиков Л. С.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 2, с. 16.
5. Уоринг А. Дж.— В кн.: Общая органическая химия. М., 1982, т. 2, с. 588.
6. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М., 1973.
7. Новиков Л. С., Тищенко И. Г.— Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1970, № 5, с. 79.
8. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1985, № 1, с. 21.