ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

CZESŁAWA TROSZKIEWICZ, JERZY SUWIŃSKI

Katedra Chemii Organicznej

BADANIA REAKCJI OKSYMOWANIA α,β-NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH

W oparciu o doświadczenia przeprowadzone w Katedrze Chemii Organicznej wywnioskowano, że na reakcję oksymowania α,β-nienasyconych związków karbonylowych duży wpływ wywiera struktura związku oksymowanego, a w szczególności ilość i rodzaj podstawników przy wiązaniu etylenowym. W literaturze brak jest danych dotyczących kinetyki reakcji oksymowania (jak i podobnych reakcji kondensacji np. tworzenia semikarbazonów, fenylohydrazonów itd.) dla związków α,β-nienasyconych, natomiast dane dotyczące wydajności i własności otrzymywanych oksymów są rozrzucone i brak jest między nimi korelacji ze względu na odmienne warunki prowadzenia reakcji.

Aby ustalić optymalne warunki otrzymywania oksymów α,β-nienasyconych związków karbonylowych należało ustalić równanie kinetyczne i mechanizm reakcji oraz przebadać wpływ struktury związku karbonylowego na szybkość i wydajność reakcji.

Badano związki o ogólnym wzorze $R_1R_2C{=}C(R_3)COCH_3$, gdzie R były następującymi rodnikami H, CH_3, C_6H_5, ściślej mówiąc badano pochodne metylo-winyloketonu z podstawnikami przy wiązaniu etylenowym (oraz pewną ilość związków innego typu w celach porównawczych).

Badania kinetyczne prowadzono w temp. 20°C, w roztworze wodno-metanolowym w środowisku kwaśnym ze względu na możliwość kondensacji wyjściowych związków karbonylowych w środowisku alkalicznym. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że reakcja oksymowania α,β-nienasyconych związków karbonylowych przebiega wg równania kinetycznego drugiego stopnia i jest pierwszorzędowa zarówno

w stosunku do hydroksylaminy jak i do związku karbonylowego. Reakcja podlega specyficznej i ogólnej katalizie kwasowej czego wynikiem jest występowanie maksimum szybkości dla pH około 5. Można stąd wnioskować, że mechanizm badanej reakcji zgodny jest z mechanizmem zaproponowanym przez Hammetta dla tworzenia semikarbazonów. (J. Hine, Fizyczna Chemia Organiczna).

Dalsze badania pozwoliły ustalić, że reakcja oksymowania bez względu na strukturę związku karbonylowego przebiega z bardzo wysoką wydajnością bliską 100%, natomiast stałe szybkości reakcji poszczególnych związków różnią się bardzo znacznie. α,β-nienasycone związki w porównaniu z odpowiednimi związkami nasyconymi wykazują znaczne obniżenie reaktywności, przy czym wprowadzenie dodatkowo przy wiązaniu etylenowym takich grup jak metylowa lub fenylowa powoduje dalsze obniżenie reaktywności z tym, że wpływ podstawnika w pozycji β jest dużo słabszy od wpływu tego samego podstawnika w pozycji α. Ciekawym również wydaje się fakt, że wprowadzenie podstawników metylowych w pozycjach orto i para do pierścienia benzenowego w benzylidenoacetonie daje znacznie niższy efekt obniżenia reaktywności, niż wprowadzenie grupy metylowej w pozycji β przy wiązaniu etylenowym, mimo iż oddalenie tych grup przy układzie sprzężonym podwójnych wiązań (jaki w tym wypadku występuje) nie powinno mieć większego znaczenią.

W przypadku β i α, β- podstawionych pochodnych metylo-winyloketonu reakcja oksymowania przebiega stosunkowo wolno, lecz wydajności oksymów uzyskane praktycznie przewyższały 90%. Natomiast w wyniku przeprowadzonych doświadczeń można sądzić, że obserwowana niska praktyczna wydajność oksymu dla β- dwupodstawionych pochodnych metylo-winyloketonu spowodowana jest nie niską stałą równowagi reakcji, lecz reakcjami następczymi, którym ulega wytworzony już oksym lub związek przejściowy (np. tworzenie pierścieniowych izoksazolin). Dla β i α,β-podstawionych pochodnych metylo-winyloketonu nie zdołano uzyskać ani bezpośrednio ani pośrednio dwóch izomerów geometrycznych oksymu, natomiast otrzymane wyniki wskazują na możliwość tworzenia się tych oksymów w przypadku pochodnych β-dwupodstawionych.