

УДК 547.53.538

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ α -ХЛОРЕФИРОВ К β -ЗАМЕЩЕННЫМ ПРОПЕНИЛБЕНЗОЛАМ

М.М.Гаджиев, Г.Р.Микаилова, Р.А.Гусейнова

Бакинский Государственный университет
e-mail: info@bsu.az

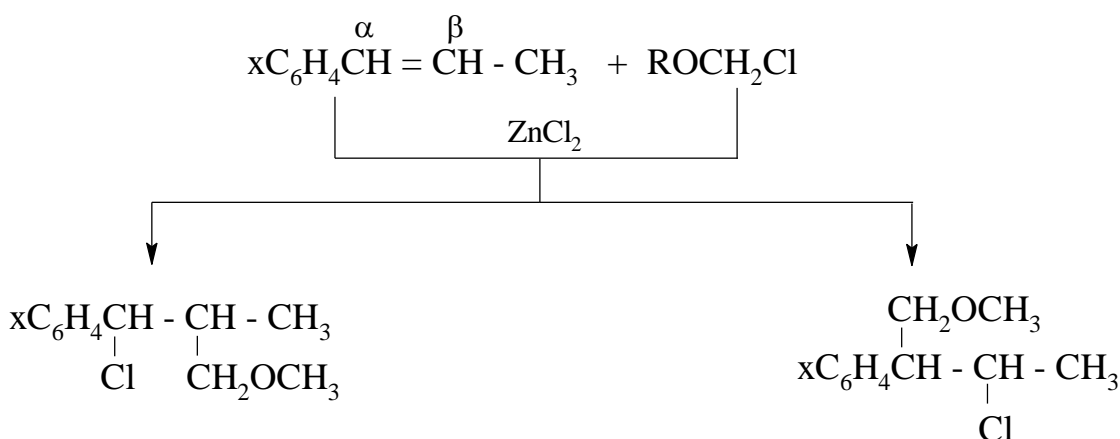
Исследованы реакции присоединения α -хлорметилалкиловых эфиров к n -метокси- и n -хлорпропенилбензолам в присутствии катализатора $ZnCl_2$ в диэтиловом эфире. Установлено, что в случае присоединения α -хлордиметилового эфира к пара замещенным пропенилбензолам метоксиметильная группа α -хлордиметилового эфира присоединяется, в основном, к α -углеродному атому.

Ключевые слова: α -хлордиметильный эфир, n -метоксипропенилбензол, n -хлорпропенилбензол

Продолжая исследования реакций присоединения галогенэфиров к непредельным углеводородам различных структур [1], с теоретической точки зрения представляло интерес изучение влияния электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в замещенном пропенилбензоле на реакционную способность и порядок присоединения $C=C$ связи пропенильной группы.

Нами были исследованы реакции присоединения различных α -хлорэфиров к n -хлор и n -метоксипропенилбензолам.

Согласно нижеприведенной схеме присоединение монохлордиметилового эфира к указанным пропенилбензолам может протекать по двум направлениям с образованием двух изомерных аддуктов:



R = CH₃ -, C₂H₅ -, C₄H₉ - ; X = CH₃O- (I-III), Cl- (IV-VI)

Было установлено, что заместители CH₃O и Cl, введенные в молекулу пропенилбензола в n -положение, оказывают влияние на порядок присоединения и в обоих случаях алкоксиметильная группа, в отличие от ранее нами исследованного

случая – пропенилбензола, присоединяется к α -углеродному атому.

Порядок присоединения и структура полученных продуктов доказаны химическим превращением, ЯМР- и ИК-

спектроскопией, чистота - капиллярной хроматографией.

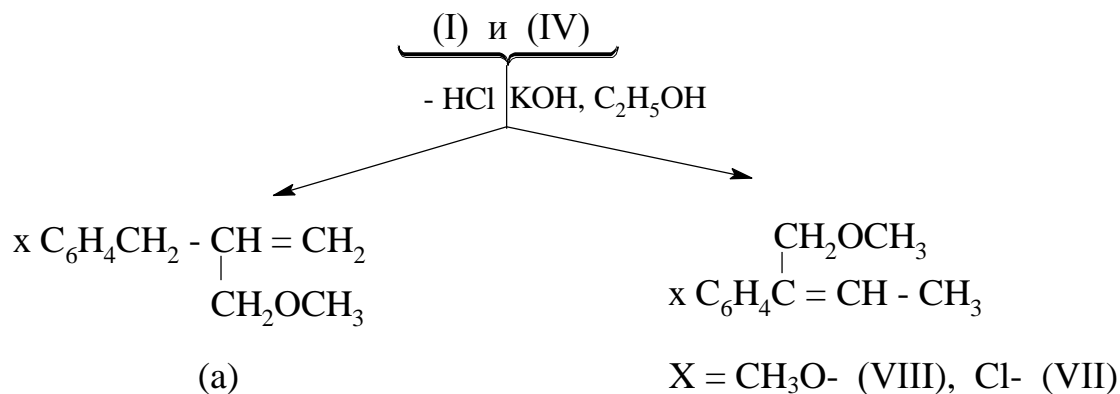
В ИК-спектрах продуктов реакции (I) и (IV) были проявлены полосы поглощения с частотами 2830 и 1100 см⁻¹, характерные для метокси группы и С-О-С связи соответственно. Отсутствовали все полосы, имеющиеся в спектрах *n*-хлор и *n*-метоксипропенилбензола, характерные для симметрично дизамещенной винильной группы (3020, 1660 и 970 см⁻¹) [2]. Наличие указанных и отсутствие других полос поглощения в спектрах продуктов реакции указывает на образование γ -хлорэфиров.

В низкочастотной области спектра, характерной для поглощения С-галоген связи, помимо других слабых полос поглощения, проявлены также полосы со средней интенсивностью в областях 670 и 540 см⁻¹, отвечающие вторичному

положению С-Сl связи [2]. Отсутствие полосы с частотой 730 см⁻¹ в спектрах полученных аддуктов, характерной для α -положения хлора, указывает на то, что атом хлора присоединен не к α -, а к β -углеродному атому.

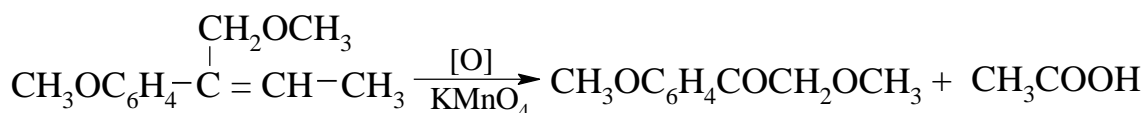
В пользу структуры с α -положением алкоксиметильной группы говорят также данные, полученные по спектрам ЯМР. В спектрах синтезированных аддуктов, помимо сигналов других структурных групп, ОСН₂-4 м.д. дублет, СНСl – 4,11 м.д. мультиплет, СН (у бензольного конца) – 3,1 м.д. сложный, был обнаружен также дублет при 1,73 м.д. СН₃СНСl группы, указывающий на β -положение атома хлора[3].

Для уточнения структуры продуктов присоединения была проведена реакция отщепления НСl от аддуктов (I) и (IV).



Для более детального исследования структуры непредельного эфира (VIII) было проведено его окисление, в результате которого были получены

продукты окисления (уксусная кислота и метоксифенилметоксиметилкарбинол), соответствующие структуре (VIII):



Таким образом, продукты окисления еще раз подтверждают структуру соединения (I). В ИК-спектрах продуктов отщепления была обнаружена полоса поглощения с частотой 840 см⁻¹, характерная для С=СН-группы. С другой

стороны, обнаружены полосы валентных колебаний С=С-связи с малой интенсивностью и относительно большой частотой, которые характерны для центрального положения этой группы, имеющиеся в изомерах (VII) и (VIII).

Полосы поглощения, характерные для концевой кратной связи, в спектре продуктов отщепления отсутствуют и, тем самым, исключается возможное образование изомера (а). Установленный нами порядок присоединения α -хлордиметилового эфира к исследуемым *p*-хлор и *m*-метоксипропенилбензолам можно объяснить следующими теоретическими соображениями. Известно, что наличие заместителя со свободной парой электронов или вакантной *p*-орбиталью, присоединенной к бензольному ядру, приводит к возможному сопряжению *p*-орбиталей заместителя с π -орбиталями бензольного ядра. При этом возникающий эффект прямого полярного сопряжения увеличивает положительный заряд на катионе $x\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^+\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$

$-\text{CH}_3$ (I) и тем самым уменьшается его стабильность. А в случае карбокатиона $x\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (II) влияние полярного эффекта (*P*) незначительно, вследствие затухания его с увеличением расстояния между зарядом и фенильной группой. Исходя из этих соображений, можно предположить, что карбокатион (II) термодинамически более стабилен, чем карбокатион (I). Соответственно, реакция присоединения моноклордиметилового эфира к замещенным пропенилбензолам, по всей вероятности, протекает через образование промежуточного катиона (II). Таким образом, присоединение метоксиметильной группы моноклордиметилового эфира к паразамещенным пропенилбензолам протекает, в основном по α -углеродному атому.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

n-Хлор, *n*-метоксипропенилбензолы синтезированы по методике [4].

Присоединение моноклордиметилового эфира к замещенным *n*-хлор, *n*-метоксипропенилбензолам проводилось при температуре 30-32⁰С в диэтиловом эфире с эквимолекулярными количествами исходных компонентов. Количество катализатора ZnCl_2 во всех случаях было взято 4% на галогенэфир. Время перемешивания составляло 8 ч. Выход и константы полученных продуктов присоединения приводятся в таблице.

Также было проведено присоединение α -хлорметилэтилового, α -хлорметилбутилового эфира к *n*-метокси- и *n*-хлорпропенилбензолам, константы которых приводятся в таблице.

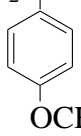


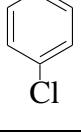
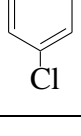
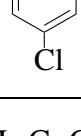
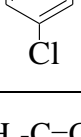
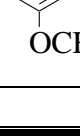
Отщепление галогенводорода от продуктов (I) и (IV) было проведено кипячением их с трехкратным избытком спиртовой щелочи в течение 10 ч. Выход и

константы полученных непредельных эфиров (VII-VIII) приводятся в таблице.

Окисление эфира (VIII) проводилось посредством KMnO_4 . Смесь (VIII) с дистиллированной водой охлаждалась до 4⁰С и в течение 12 ч. по порциям подавалось 35 г мелко растертого порошка KMnO_4 . Через 12 ч MnO_2 была отфильтрована, а затем промыта горячей водой. Для извлечения кетонов водный слой был экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушивался Na_2SO_4 . Из эфирного экстракта, содержащего кетон, после отгонки растворителя было выделено 2 г продукта с т. кип. 130-132⁰С (19 мм). С 2,4 – ДНФГ-желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 191-192⁰С.

ИК – спектры снимались на приборе UR=20, ЯМР на спектрометре Tesla-BS-487 (рабочая частота 80 МГц). Внутренний стандарт - гексаметилдисилоксан.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений

№№	Формулы соединений	Выход, %	T _{кип} , °C (P)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰
I	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	8.7	105-106 (10)	1.1380	1.5164
II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	10.7	115-118 (12)	1.1120	1.5270
III	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	15	125-126 (10)	1.1030	1.5325
IV	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	22	98-99 (2)	1.1203	1.5562
V	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	27	110-115 (2)	1.1510	1.5482
VI	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{-CH-CHCl-CH}_3$ 	30	125-130 (2)	1.1582	1.5420
VII	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-C=CH-CH}_3$ 	12.5	82-84 (3)	1.1030	1.4970
VIII	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-C=CH-CH}_3$ 	8.5	85-87 (9)	1.0870	1.4820

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаджиев М. М., Байрамов М. Р., Гусейнова Р. А. и др. // Азербайджанский химический журнал. 2005. № 2. С. 63-66.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ. 1963. 592 с.
3. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.:Химия. 1971. С. 264.
4. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Наука. 1960. 305 с.

PARA ƏVƏZLƏNMİŞ PROPENİLBENZOLLARA MÜXTƏLİF α -XLOREFİRLƏRİN BİRLƏŞMƏSİ REAKSİYALARININ TƏDQIQI

M.M.Hacıyev, G.R.Mikayılova, R.A.Hüseynova

Məqalədə müxtəlif α -xlorefirlərin para əvəzli propenilbenzollara birləşmə reaksiyaları tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, α -xlordimetilefirin metoksimetil qrupu benzol nüvəsinə yaxın yerləşmiş. NMR və İQ spektrlərin köməyi ilə sübuta yetirilmişdir.

RESEARCH OF REACTION OF JOINING VARIOUS A-CHLOREETHERS TO P-REPLACED PROPENILBENZOLS

M.M.Hajiyev, G.R.Mikailova, R.A.Guseynova

Reactions of joining of α -chlormethylalkil ethers to p-methoxy- and p-chlorpropenilbenzols in the presence of catalyst $ZnCl_2$ in diethyl's ether have been studied. It has been established that in case of joining that in case of joining α -chlordimetil ether to steam replaced propenilbenzols metoxymethyl group α -chlordimetil's ether joins, largely, to α -carbon atom.