

УДК 547.12 + 620.197.3

## СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛХЛОРИРОВАНИЯ НОРБОРНЕНОВ

М.М.Гаджиев, Р.А.Гусейнова, Н.С.Гюльмамедов

Бакинский государственный университет  
AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail: [info@bsu.az](mailto:info@bsu.az)

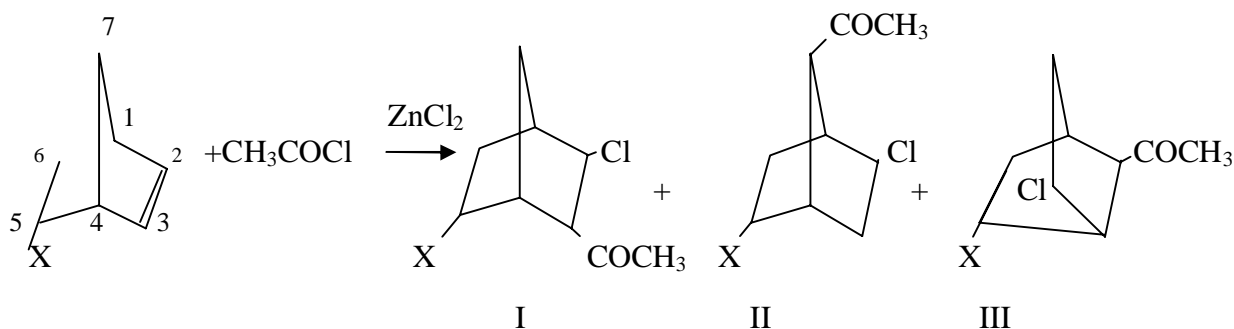
Исследовано ацетилхлорирование норборнена, 5-метил- и 5-винилнорборнена в присутствии катализатора  $ZnCl_2$  в среде  $CCl_4$ . Проведена конденсация синтезированных хлорнорборнилметилкетонов с калийалкилксантогенатами и диэтилдитиокарбаматом с целью получения неописанных в литературе новых серу- и азотсодержащих соединений.

**Ключевые слова:** ацетилхлорирование, норборнен, 5-метилнорборнен, 5-винилнорборнен, калийэтилксантогенат, диэтилдитиокарбамат.

Норборнены являются удобными субстратами для изучения направления реакций присоединения электрофильных реагентов. Двойная связь в норборненах чрезвычайно реакционноспособна и при присоединении к ним электрофильных реагентов преимущественно образуются экзо-аддукты присоединения. Норборнен достаточно подробно изучен в реакциях электрофильного присоединения [1-3], но вопросу ацетилхлорирования

норборнена большого внимания не уделялось. Представлялось перспективным изучить реакции присоединения ацетилхлорида к норборнену, 5-метил- и 5-винилнорборненам в присутствии катализатора  $ZnCl_2$ .

Реакция присоединения ацетилхлорида к норборненам в присутствии катализатора  $ZnCl_2$  протекает по следующей предполагаемой схеме:

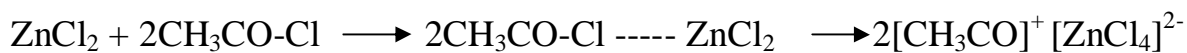


X = H- ; CH<sub>3</sub>- ; CH<sub>2</sub> = CH-

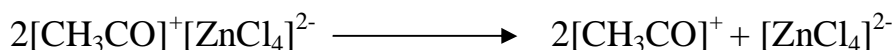
Как видно из схемы реакции, основными продуктами являются стереоизомерные хлорнорборнилкетоны. Из них продукт I был выделен в аналитически чистом виде; продукт II, образующийся в незначительном количестве, удалось выделить только в виде

смеси с соединением I. Выделить соединение III из смеси нам не удалось.

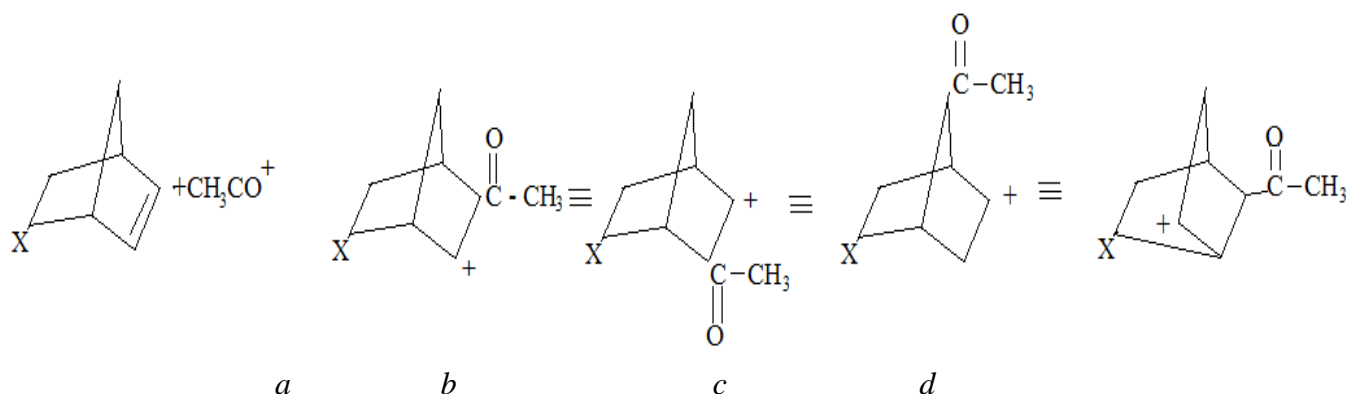
Механизм рассматриваемой реакции представляется следующим образом. Сначала катализатор  $ZnCl_2$  образует комплекс с хлористым ацетилом:



Затем комплекс разлагается с образованием ацетильного катиона



Образовавшийся карбокатион атакует медиаты, которые, в свою очередь, в свою очередь, подвергаются внутримолекулярной перегруппировке :  
 субстрат – норборнен, и, по-видимому, сначала образуются промежуточные интер-

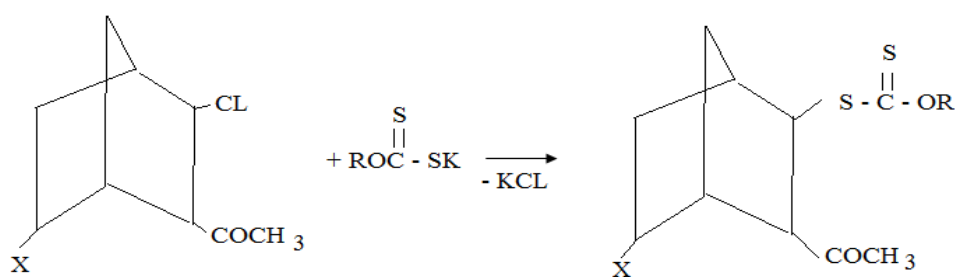


Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость данной реакции зависит от устойчивости карбокатионов *a, b, c*. По теоретическим соображениям термодинамически более стабильными и кинетически более слабыми карбокатоны являются интермедиаты *a, b, c*. В пользу этого факта говорит и результат реакции присоединения ацетилхлорида к норборненам. Нами было выделено с большим выходом соединение I, соответствующее интермедиатам *a* и *b*, а

соединение II, которое соответствует интермедиату *c*, выделить нам не удалось, но в спектре ПМР обнаружены сигналы протонов, которые показывают его образование [4].

Далее нами была проведена конденсация хлорнорборнилметилкетонов с калийалкилксантогенатами и диэтилдитиокарбаматом с целью получения серу- и азотсодержащих соединений.

Реакция с калийалкилксантогенатами протекает по следующей схеме :

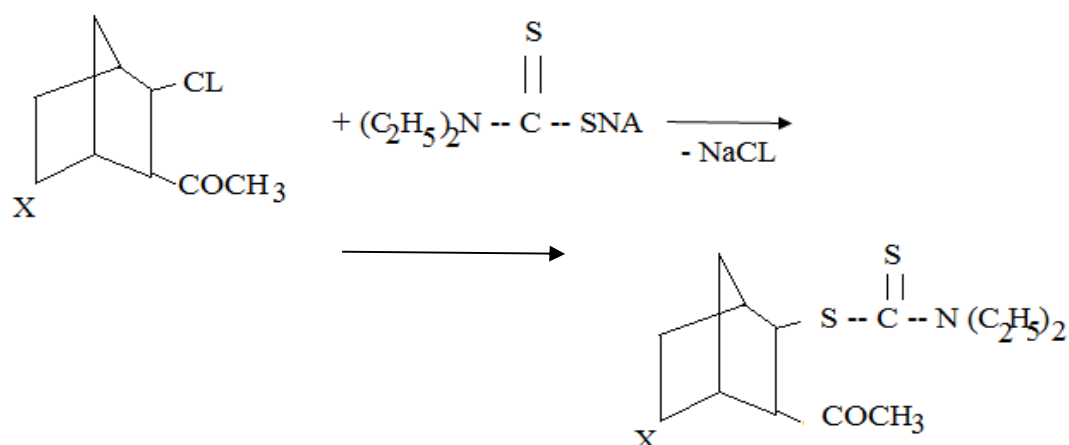


Где X=H - ; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- (IV) ; X=H- ; R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (V)

X=CH<sub>3</sub>- ; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- (VI) ; X=CH<sub>3</sub>- ; R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (VII)

X=CH<sub>2</sub>=CH - ; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- (VIII) ; X=CH<sub>2</sub>=CH- ; R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (IX)

С диэтилдитиокарбаматом натрия :



X=H- (X); CH<sub>3</sub>- (XI); CH<sub>2</sub>=CH- (XII);

Структура синтезированных соединений (IV–XII) была подтверждена ИК-спектроскопией. В ИК-спектрах продуктов (IV–IX) были обнаружены полосы C–S связи в области 1250 см<sup>-1</sup>. Кроме этих полос также обнаружены полосы поглощения в области 1120 см<sup>-1</sup> для C–O–C и

C=O групп в 1720 см<sup>-1</sup>. Отсутствует полоса C–Cl связи в области 650 см<sup>-1</sup>, имеющаяся в спектре исходного продукта. В ИК-спектрах продуктов (X–XII) были выявлены полосы, характерные для связи C–N в области 3300 и 1570 см<sup>-1</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР получены на приборе “Bruker” с рабочей частотой 300 МГц (<sup>1</sup>H) и 75 МГц (<sup>13</sup>C). Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. Выделение продуктов присоединения осуществляли методом препаративной ТСХ на пластинах Silufol. Норборнен, 5-метил- и 5-винилнорборнены синтезированы по известной методике [5]. Ацетил хлористый использован в свежеперегнанном виде.

**Взаимодействие ацетилхлорида с норборненом в присутствии катализатора ZnCl<sub>2</sub>** (общая методика). К раствору, состоящему из 28 г (0.2 моля) норборнена, 50 мл CCl<sub>4</sub> и 8 г ZnCl<sub>2</sub> (4% на хлористый ацетил), при охлаждении ледяной водой медленно добавляли 15.6 г (0.2 моля) хлористого ацетила в течение 30 мин. Затем смесь при охлаждении ледяной водой

перемешивали в течение 1 ч, далее температуру реакционной смеси постепенно повышали до комнатной и при этой температуре перемешивали в течение 2 ч. После разложения реакционной массы водой, органический слой промывали до нейтральной реакции, и после отгонки растворителя остаток подвергали вакуумной перегонке с целью выделения продукта присоединения ацетилхлорида к норборнену.

**2-Хлорнорборнилметилкетон (I).**  $T_{\text{кип}} = 50\text{--}52^\circ\text{C}$  (5мм рт.ст.),  $d_4^{20} 0.932$ ,  $n_D^{20} 1.5145$ . Выход 42%. ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): CH-Cl 680–720, C=O 1740, CH<sub>3</sub>- 1380; спектр ПМР <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>), δ, м.д.: 1.92 с (3H, CH<sub>3</sub> – C=O), 3.75 с (1H, CH-Cl), 2.28 с (1H, –CH–C=O), 2.35 д (1H, CH–CH–Cl), 1.85 с (1H, O=C–CH–CH–), 1.05–1.15м (4H, –CH<sub>2</sub>–), 1.75 д (2H, –CH<sub>2</sub>–); спектр ПМР <sup>13</sup>C (CCl<sub>4</sub>), δ, м.д.: 2.8(C<sup>6,7</sup>), 35.07 (C<sup>8</sup>), 36.4 (C<sup>5</sup>), 43.5 – 45.9 (C<sup>1,4</sup>), 61.4 (C<sup>3</sup>), 168.5 (C<sup>2</sup>).

**5-Метил-2-Хлорнорборнилметилкетон (II).**  $T_{\text{кип}} = 65-66^{\circ}\text{C}$  (5 мм рт.ст.)  $d_4^{20}$  0.989  $n_D^{20}$  1.5360. Выход 28%. Спектр ПМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0.9 с (3H,  $\text{CH}_3$ -), спектр ПМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 17.04 ( $\text{C}^5$ ).

**5-Винил-2-Хлорнорборнилметилкетон (III).**  $T_{\text{кип}} = 82-84^{\circ}\text{C}$  (5мм рт.ст.),  $d_4^{20}$  1.010:  $n_D^{20}$  1.5558. Выход 20%. Спектр ПМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 4.75 д(2H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.37 с (1H,  $=\text{CH}$ ): спектр ПМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 112.1( $\text{C}^{6,7}$ ): 114.5 ( $\text{C}^{1,4}$ ).

Реакция конденсации хлорнорборнилметилкетонов была проведена следующим образом:

- С калийалкилксантогенатами:

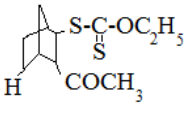
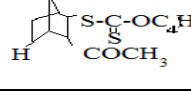
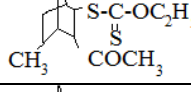
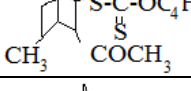
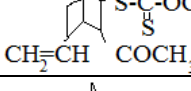
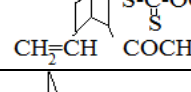
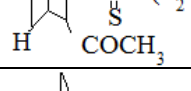
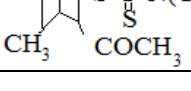
К определенному количеству алкилксантогената калия в 60 мл толуола по

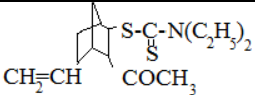
каплям прибавляли эквивалентное количество хлорнорборнилметилкетонов при температуре  $70^{\circ}\text{C}$ , затем при температуре  $110^{\circ}\text{C}$  перемешивали в течение 6 часов. После охлаждения реакционную массу разлагали водой, а продукт реакции экстрагировали толуолом. После сушки и отгонки толуола остаток подвергали вакуумной перегонке и выделяли соответствующие фракции.

- С диэтилдитиокарбаматом натрия:

Конденсация проведена аналогично вышеуказанной методике: отличие заключается в следующем. Здесь растворителем является бензол. Температура реакции  $50-55^{\circ}\text{C}$ . Физико-химические характеристики соединений (IV–XII) приведены в таблице:

Физико-химические характеристики синтезированных соединений (IV–XII)

№	Формула соединений	Выход, %	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$ (P, МПа)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Содержание, %			
						Найдено		Вычислено	
						S	N	S	N
IV		32	68-70 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9610	1.4710	24.3	-	24.8	-
V		35	82-84 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9655	1.4731	22.1	-	22.4	-
VI		25	97-100 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9683	1.4771	23.0	-	23.5	-
VII		28	110-112 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9695	1.4782	20.8	-	21.3	-
VIII		22	122-124 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9721	1.4810	22.2	-	22.6	-
IX		20	135-137 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9742	1.4825	20.1	-	20.5	-
X		33	142-145 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9787	1.4652	20.7	4.5	22.4	4.9
XI		37	157-160 ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	0.9815	1.4673	20.9	4.3	21.4	4.7

XII		28	172-174 (4-10 <sup>-4</sup> )	0.9865	1.4893	20.2	4.2	20.5	4.5
-----	---	----	----------------------------------	--------	--------	------	-----	------	-----

ЛИТЕРАТУРА

1. Зык Н.В., Белоглазкина Е.К., Тюрин В.С., Гришин Ю.К. Регио- и стереохимические аспекты бромхлорирования норборнена. //Изв. РАН. сер. хим. 1998. № 11. с. 2290-2296. // *Zyk N.V., Beloglazina E.K., Tyurin V.S., Grishin Y.K. Regio- i stereokhimicheskiye aspekti bromlorirovaniya norbornena. Izv.RAN. ser. xim. 1998. № 11. p. 2290-2296.*
2. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р., Гусейнова Р.А. Электрофильное ацетилхлорирование норборненов. // Азерб. Хим. Журнал. 2005. №2. с. 63-66. // *Hacıyev M.M., Bayratov M.R., Huseynova R.A. Elektrofilnoye atsetilxlorirovaniye norbornenov. // Azerb. Khim. Jurnal. 2005. №2. p. 63-66.*
3. Гаджиев М.М., Шукюрова А.Ф., Тагирли Г.М. Изучение ингибирующих свойств тиурониевых производных норборненов. //Азерб. Хим. Журнал. 2010. №4. с. 126-128. // *Hacıyev M.M., Shukurova A.F., Tagirli Q.M. Izucheniye ingibiruyushikh svoystv tiuroniyevikh proizvodnix norbornenov. // Azerb. Khim. Jurnal. 2010. №4. p. 126-128.*
4. Ионин Б.Н., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. М.: Химия. 1983. с. 272. // *Ionin B.N., Yershov B.A., Koltsov A.I. YMR-spektroskopiya v orqanicheskoy ximii. M.: "Khimiya", 1983, p.272*
5. Мамедов М.К., Сулейманова Э.Т. Получение и превращение 5-ацетоксинорборнена-2. Нефтехимия. 1993. Т. 33. №6. с. 538-541. // *Mamedov M.K., Suleymanova E.T. Polucheniye i prevrasheniye 5-acetoksi-norbornena-2. Neftekhimiya. 1993. T.33. №6. p. 538-541.*

**NORBORNENİN ASETİLXLORLAŞMASI REAKSİYASI ƏSASINDA KÜKÜRD TƏRKİBLİ MADDƏLƏRİN SİNTEZİ**

*M.M.Hacıyev, R.A.Hüseynova, N.S.Gülməmmədov*

*Təqdim edilmiş məqalədə norbornenin, 5-metilnorbornenin, 5-vinilnorbornenin asetilxlorlaşması reaksiyası əsasında tərkibində kükürd və azot saxlayan yeni maddələrin alınmasının nəticələri verilmişdir. Açar sözlər: asetilxlorlaşma, norbornen, 5-metilnorbornen, 5-vinilnorbornen, kaliumalkilsantogenat, dietilditiokarbamat.*

**THE SYNTHESIS OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS BASED ON ACETYLCHLORINATION OF NORBORNENES**

*M.M.Hacıyev, R.A.Hüseynova, N.S.Gulmammadov*

*Acetylchlorination of norbornene, 5-methyl-5-vinyl norbornene, in the presence of ZnCl<sub>2</sub> catalyst in CCl<sub>4</sub> medium has been examined. Condensation of synthesized chloronorbornenyl methyl ketones with potassium alkylsantogenates and diethyldithiocarbamates has been carried on with a view of obtaining new sulfur- and nitrogen-containing compounds.*

**Keywords:** *acetylchlorination, norbornene, 5-methylnorbornene, 5-vinylnorbornene, potassium alkylsantogenate, diethyldithiocarbamate.*

*Поступила в редакцию 18.12.2013.*