

УДК 547:544.424

О СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

Г.Ш.Дурускари, Х.А.Гаразаде, А.Г.Лютфалиев, М.Н.Магеррамов

Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул.З.Халилова, 23; e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

Установлены оптимальные условия хлорметилирования 1-хлор-1-фенилэтана с хлорметиловым эфиром и изучено влияние различных факторов на ход реакции полученного продукта хлорметилирования с реагентами, отличающимися различной экранированностью реакционных центров.

Ключевые слова: 1-хлор-1-фенилэтан, хлорметилирование, диэтиламин, анилин, пропионовая кислота, монохлорметиловый эфир.

Производные стирола, содержащие различные функциональные группы, представляют большой интерес в качестве сомономеров для получения полимерных продуктов с заданными свойствами. По этой причине разработке методов получения производных стирола посвящены многочисленные работы [1]. Однако известные способы получения производных стирола недостаточно эффективны из-за многостадийности и практически трудно осуществимости реакций. Исходя из этого, в продолжение наших прежних работ [2-3] нами изучена возможность получения производных стирола на основе продуктов хлорметилирования 1-фенил-1-хлорэтана. В этой связи в первую очередь изучены реакции 1-фенил-1-хлорэтана с реагентами,

отличающимися по степени экранированности реакционных центров. Полученные результаты показаны в табл.1. Установлено, что диэтиламин и анилин не вступают в реакцию замещения вообще, а в более жестких условиях 1-фенил-1-хлорэтан дегидрохлорируется в стирол. Этот факт объяснен пространственными факторами, создаваемыми объемистыми фенильным и диэтиламинным фрагментами. Выяснено также, что в отличие от анилина бензиламин, пиперидин и морфолин достаточно эффективно вступают в реакцию. Этот факт, вероятно, объясняется большей нуклеофильностью и меньшей экранированностью реакционных центров реагентов.

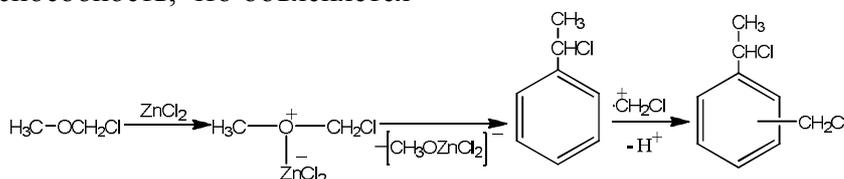
Табл. Влияние структурных факторов реагентов на замещение атома хлора в 1-фенил-1-хлорэтано

Реагенты	Мол.соотн.1-хлор-1-фенилэтана и реагента	Т-ра, С	Продолжительность реакции, ч	Выход продуктов замещения, %
H_3CCH_2COOK	1:1.5	140	3	64.0
H_3CCH_2COOK	1:1.5	140	10	80.0
	1:3 1:10	100 80-85	10 3	50.0 64.0
	1:3	80-85	10	44.5
	1:3	80-85	10	50.0
	1:1.5	120	10	43.0
	1:1.5	140	10	52.0

Установлено также, что в случае реакции с пиперидином и морфолином при равных прочих условиях изменение продолжительности реакции от 3 до 10 ч приводит к повышению выхода продуктов от 26% до 50%, а при изменении мольного соотношения 1-фенил-1-хлорэтана к этим реагентам от 1:3 до 1:10 даже при относительно низкой (80-85⁰ С) температуре и уменьшении продолжительности реакции от 10 до 3 ч выход продуктов замещения возрастает от 50% до 64%. Следует также отметить, что по сравнению с фенолятом натрия калиевая соль пропионовой кислоты проявляет высокую реакционную способность, что объясняется

большой нуклеофильностью карбоксилатного аниона по сравнению с анионом фенолята.

Далее 1-фенил-1-хлорэтан подвергали хлорметилованию как по методу Блана, так и с использованием в качестве хлорметилирующего агента монохлорметилового эфира. Установлено, что в условиях метода Блана реакция протекает по хлорметильному фрагменту и приводит к образованию продуктов поликонденсации. Проведение реакции по второму варианту, т.е. в присутствии монохлорметилового эфира реакция протекает в направлении хлорметилования:



Оптимальными условиями реакции являются: температура 50⁰С, мольное соотношение 1-фенил-1-хлорэтана к монохлорметилового эфиру 1:2, количество ZnCl₂ 15% на сумму реагирующих компонентов и продолжительность опыта 1 ч. При этих условиях выход продукта хлорметилования составляет 63.2%.

Синтез производных стирола осуществили следующим образом: в реактор с термометром, механической мешалкой и обратным холодильником помещали раствор определенного количества 1-фенил-1-хлорэтана в бензоле и смесь нагревали до нужной температуры, затем при постоянном перемешивании к смеси постепенно прибавляли рассчитанное количество реагента, после чего перемешивание продолжали 3 ч. По окончании реакции смесь промывали водой до нейтральной реакции и сушили Na₂SO₄. Затем бензол отгоняли, а к остатку прибавляли двукратно насыщенный раствор КОН в этиленгликоле, после чего при температуре кипения смеси перемешивание продолжали 3 ч. По окончании реакции к смеси прибавляли бензол, промывали водой до нейтральной реакции и сушили сульфатом натрия.

После отгонки бензола остаток подвергали разгонке под вакуумом.

- реакцией 9.5 г (0.05 моль) (1-хлорэтил)-бензилхлорида с 46.2 г (0.5 моль) анилина получено 7 г (67%) N-(1-винилбензил)-анилина:



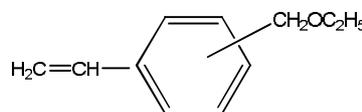
Т.пл. 81-82⁰С; т.кип 175-185⁰С

- реакцией 13.8 г (0.075 моль) (1-хлорэтил)-бензилхлорида с 6.6 г (0.09 моль) диэтиламина получено 8.0 г (56%) N-(1-винилбензил)диэтиламина:



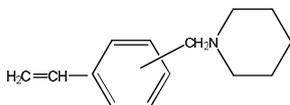
Т.кип. 150-155⁰С/2мм, d₄²⁰ 1, 0210, n_D²⁰ 1.5770, MR_D 56.80, вычисл. 57.40.

- реакцией 9.5 г (0.5 моль) (1-хлорэтил)-бензилхлорида с раствором 8.4 г (моль) КОН в 50 мл этилового спирта получено 4 г (50%) N-(1-винилбензил)этилового эфира:



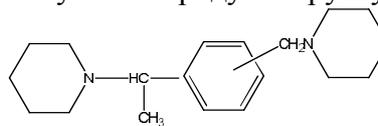
Т.кип. 98-105⁰С/3мм, d_4^{20} 0.9689, n_D^{20} 1.5242, M_{RD} 51.1780, вычисл. 50.57.

- реакцией 9.5г (0.05 моль) (1-хлорэтил)-бензилхлорида с 42.5 г (0.5 моль) пиперидина наряду с 7 г (70%) N-(1-винилбензил) пиперидина



с Т.кип. 145-150⁰с/3мм, d_4^{20} 0.9829, n_D^{20} 1.5324, M_{RD} 54.53, вычисл. 53.41

получен и продукт структуры:



с Т.кип. 180-190⁰с/3мм, d_4^{20} 0.9823, n_D^{20} 1.5278, M_{RD} 89.82, вычисл. 89.63.

Строение синтезированных соединений подтверждено методом ИК спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических гетероциклических соединений. Изд.АН СССР. Москва, 1960, с. 302.

(Kolesnikov G.S. Sintez vinilnyh proizvodnyh aromaticeskikh geterociklicheskih soedinenij. Izd.AN SSSR, Moskva, 1960, s. 302.)

2. Məhərrəmov A.M., Dürüskəri G.Ş., Qarazadə X.A., Lütəfəliyev A.H. Mono-, di və trietilbenzolların xlorlaşması. // Bakı Univer - sitetinin xəbərləri, №1, 2011, səh. 38-41.

(Maharramov A.M., Duruskari G.Ş., Garazade X.A., Lutfaliyev A.H. Mono-, di ve trietilbenzol-

ların hlorldashması. // Bakı Universitetinin xeberleri, №1, 2011, s. 38-41.)

3. Магеррамов А.М., Дурускари Г.Ш., Гаразадə Х.А., Лютфəлиев А.Г.. Синтез производных этилбензола на основе превращений 1-хлор-1-фенилэтана. // Kimya problemləri. №4, 2013, с. 492-495.

(Magerramov A.M., Duruskari G.Sh., Garazade H.A., Ljutfaliev A.G.. Sintez proizvodnyh jetilbenzola na osnove prevrashhenij 1-hlor-1-feniljetana. // Kimya problemleri. №4, 2013, s. 492-495.)

STİROLUN TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ BARƏDƏ

G.Ş.Dürüskəri, X.A.Qarazadə, A.H.Lütəfəliyev, M.N.Məhərrəmov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç, 23; e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

1-Fenil-1-xloretanın xlorometil efiri ilə xlorometilləşməsi üçün optimal şərait müəyyən edilmiş və alınan xlorometilləşmə məhsulunun reaksiya mərkəzlərinin ekranlaşması ilə fərqlənən reagentlərlə reaksiyasının gedişinə müxtəlif amillərin təsiri öyrənilmişdir

Açar sözlər: 1-xlor-1-feniletan, xlorometilləşmə, dietilamin, anilin, propion turşusu, monoxlorometil efiri.

ON SYNTHESIS OF STYRENE DERIVATIVES

G.Sh.Duruskary, Kh.A.Garazadeh, A.H.Lutfaliev, M.N.Maharramov

Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic; e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru

Optimal conditions for chloromethylation reaction of 1-phenyl-1-with chloroethane bychloromethylether have been established and the effect of various factors on the course of reaction of chloromethylation products with reagents notable for various screening of reaction centers has been analyzed..

Keywords: 1-phenyl-1-chloroethane, chloromethylation, diethylamine, aniline, propionic acid, monochloromethyl ether.

Поступила в редакцию 08.01.2015.