

СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСАНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА

М.М.Мовсумзаде, А.Г.Гаджиев, Н.Р.Султанова

Институт химии присадок Национальной АН Азербайджана

Целью настоящей работы явилось получение 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана и его производных. При исследовании 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана обнаружено, что «Cl», находящийся в циклогексановом кольце, не замещается даже в присутствии щелочи и проявляет большую инертность. В работе исследованы реакции 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана с аминами, тиолами и фенолами и установлено, что в соответствующих оптимальных условиях можно получить 1-амино-, 1-меркапто- и 1-фенокси-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентаны.

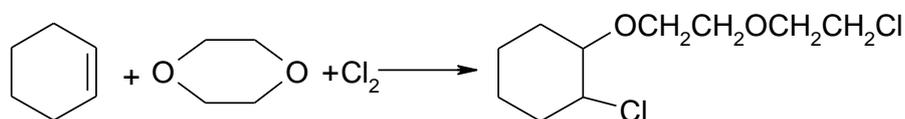
Органические соединения с подвижным атомом галогена широко используются в органическом синтезе. Наибольшее распространение и значение среди них получили дигалогенэфиры. Атомы галогена в них весьма активны и вступают во многие реакции нуклеофильного замещения.

Ранее нами были изучены реакции 1,8 дигалоген-3,6 диоксаоктана с аминами, тиолами и фенолами. Установлено, что замещение атома галогена происходит как в прямой, так и в разветвленной цепи. Происходит замещение как одного, так и двух

атомов галогена на amino-, меркапто-, и феноксигруппы с образованием 1-алкил-, ариламино-8-хлор-3,6-диоксаоктанов; 1,8-диалкил-, диарил-, диамино-3,6-диоксаоктана [1,2].

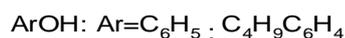
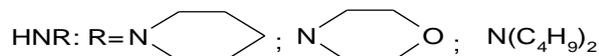
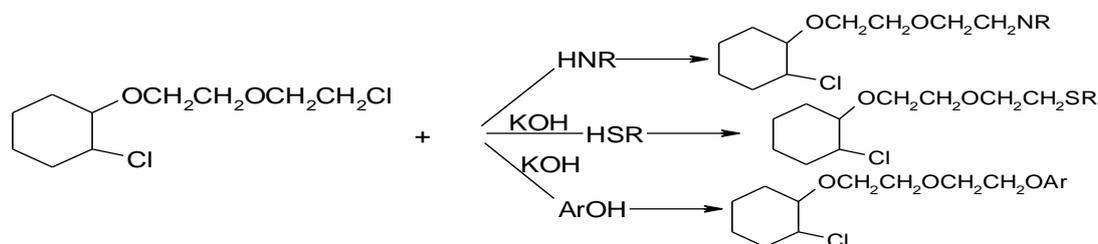
Однако представляет интерес изучение реакции замещения атома галогена, находящегося в циклогексановом кольце.

Целью настоящей работы явилось получение 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана и исследование реакции последнего с рядом соединений, содержащих подвижный атом водорода.



При исследовании реакции с различными нуклеофильными агентами даже при нагревании в присутствии щелочи было обнаружено, что «Cl», находящийся в циклогексановом кольце, не замещается и проявляет большую инертность.

Даже после замещения хлора в боковой цепи циклогексанового кольца заместить хлор в ядре не удалось [3]. Нами была исследована реакция 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана с аминами, тиолами и фенолами по схеме:



Состав и строение полученных соединений доказаны методами ИК и ЯМР спектроскопии, элементного анализа, физико-химические показатели приведены в таблице.

Таким образом, нами синтезированы 7 новых монохлорзамещенных производных 1-амино-, 1-алкилтио-, 1-арилокси-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана.

ИК-спектры соединений снимались на приборе UR-10 в области $600-3500\text{ см}^{-1}$, ЯМР-спектры соединений снимались на приборе «Varian»-60.

Частота соединений подтверждена методом газожидкостной хроматографии. Газожидкостной анализ проводили на хроматографе «Цвет-4-67».

ИК-спектр: полоса поглощения 1-хлор-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана в области 794 см^{-1} может быть отнесена к CH_2Cl -группе, находящейся в циклогексановом кольце, поглощению CO -группы соответствует полоса 1110 см^{-1} .

В спектре ЯМР 1-хлор-5-(хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана имеется неразрешенный мультиплет при $\delta = 3,55$ и $3,78$ м.д., соответствующий 9 протонам групп $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

Единственный протон CHCl -группы проявляется в виде дублета при $4,21$ м.д. В области $0,9-2,5$ м.д. расположены сигналы метиленовых групп циклогексанового кольца.

Два протона кольца расположены по соседству с атомами кислорода и хлора, и протоны фрагмента $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ дают сигнал в области $2,85-4,1$ м.д.

В ИК-спектрах 1-амино-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана (соед.1,2,3) имеются полосы в области 1352 , 1260 и 850 см^{-1} , соответствующие C-N -связи. Для фенокси- и 1-бутил-фенокси-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана (соед.6,7 табл.1) сохраняются все полосы, соответствующие 5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентану; полосы в области 1610 , 1580 , 1516 , 820 см^{-1} соответствуют пара-замещенному ароматическому кольцу; полосы 1600 , 1500 , 748 , 690 см^{-1} – монозамещенному ароматическому

кольцу, полосы в области 736 и 794 см^{-1} CHCl -группе; полоса 1110 см^{-1} – CH_2OCH_2 -группе; полоса 1450 см^{-1} – CH_2 группе. Полоса 665 см^{-1} соответствует C-S группе в соединениях с меркаптанами (соед.4,5 табл.1), полосы 1360 , 1375 , 2938 см^{-1} показывают наличие CH_3 -группы в третичной бутиловой группе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-хлор-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентан. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой, холодильником, поместили 88 г (1 г-моль) диоксана и при постоянном перемешивании и охлаждении ($+10^0-5^0$) пропускали через него 98 г ($0,2\text{ г-моль}$) хлора и 80 г (1 г-моль) циклогексена со скоростью 20 л/час в течение 3 часов. По окончании реакцию смесь промывали насыщенным раствором соды, сушили над безводным серноокислым натрием. После отгонки избытка диоксана и образовавшегося дихлорциклогексана из остатка вакуумной перегонкой выделили 1-хлор-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана. Получено $92,7\text{ г}$ вещества. $T_{\text{кип.}}$ $130-132/0,6\text{ мм}$.

1-пиперидино-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентан (соед. 1). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помешали 15 г ($0,1\text{ г-м}$) 1-хлор-5-(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентана и $10,6\text{ г}$ ($0,2\text{ г-м}$) пиперидина, перемешивали в растворе толуола при температуре 110^0C в течение 18 часов. По окончании реакции хлоргидрат пиперидина отделяли, сырой продукт промывали, высушивали над серноокислым натрием, отгоняли растворитель и остаток фракционировали под вакуумом. Получено 22 г (соед.1 табл.1) (70%). Аналогично получены эфиры на основе дибутиламина и морфолина (соед. 2-3, табл.1).

1-Бутилтио-5(2-хлорциклогексил-окси)-3-оксапентан (соед.4). К $7,5\text{ г}$ ($0,1\text{ г-м}$) бутилмеркаптана в растворе толуоле и $5,6\text{ г}$ ($0,1\text{ г-м}$) кристаллического едкого кали при температуре 100^0C подавали 20 г ($0,1\text{ г-м}$) 1-хлор-5-(2-хлорциклогек-

силокси)-3-оксапентана в течение 30-40 минут. Содержимое колбы перемешивали 18 часов при температуре 110⁰-120⁰С. По окончании реакции сырой продукт промывали водой, растворитель отгоняли. После отгонки растворителя остаток фракционировали под вакуумом.

Аналогично получено соединение 5 (см табл.).

1-фенокси-5-(2-хлорциклогек-силокси)-3-оксапентан. К 20 г (0.2 г-моль) фенола в растворе толуола и 5.6 г (0.1 г-моль) кристаллического едкого кали при температуре 100⁰С подавали 20 г (0.1 г-моль)-1-хлор-5-(2-хлорцикло-гексилокси)-3-оксапентана в течение 30-40 мин. Содержимое колбы перемешивали 18 часов при температуре 110⁰-120⁰. По окончании реакции сырой продукт промывали водой, рас-

творитель отгоняли, остаток фракционировали под вакуумом.

Аналогично получено соединение 7 (см табл.).

Все полученные соединения представляют собой бесцветные жидкости, хорошо растворяющиеся в органических растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Ф.Н., Мовсум-заде М.М., Султанова Н.Р. Сб. статей Изд. АЗНЕФТЕХИМ, Баку. 1973 . С.150.
2. Мовсум-заде М.М., Мамедов Ф.Н., Султанова Н.Р., Гаджиева М.А. // Азерб. хим. ж. 1986 . №2. С.90.
3. Мовсум-заде М.М, Гурбанов П.А., Шабанов А.Л., Мурадова Ш.С. ЖОрх/ 1972.VIII. 10. С. 2031.

DİOKSAN VƏ TSİKLOHEKSEN ƏSASINDA XLORLU EFİRLƏRİN SİNTEZİ

M.M.Mövsümzadə, A.Q.Hacıyev, N.R.Sultanova

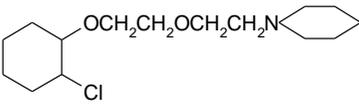
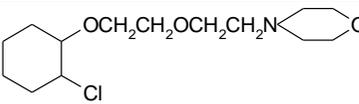
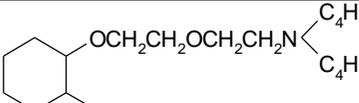
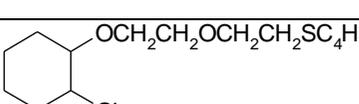
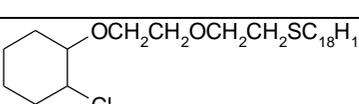
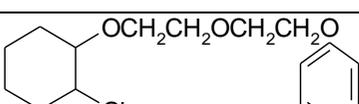
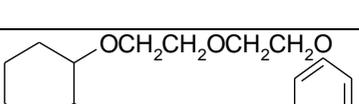
Məqalədə məqsəd 1-xlor-5-(2-xlorcikloheksiloksi)-3-oksapentanın və onun törəmələrinin alınmasıdır. 1-xlor-5-(2-xlorcikloheksiloksi)-3-oksapentanın tədqiqi zamanı müşahidə edilmişdir ki, tsikloheksan halqasında olan «Cl» həтта qələvi iştirakında belə əvəz olunmur və yüksək təsirsizlik göstərir. Aparılan işdə 1-xlor-5-(2-xlorcikloheksiloksi)-3-oksapentanın aminlər, tiollar və fenollarla reaksiyaları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, uyğun optimal şəraitdə 1-amino-, 1-merkapt- və 1-fenoksi-5-(2-xlorcikloheksiloksi)-3-oksapentanları almaq olar.

SYNTHESIS OF CHLORCONTAINING ETHERS ON THE BASIS OF DIOXANE AND CYCLOHEXENE

M.M. Movsumzadeh, A.G.Gadjiev, N.R.Sultanova

The aim of the given work is to obtain 1-chlorine-5-(2-chlorine-cyclohexyl-oxy)-3-oxapentane and its derivatives. During the investigation of 1-chlorine-5-(2-chlorine-cyclohexyl-oxy)-3-oxapentane it has been established that "Cl" in cyclohexane ring is not substituted even in the presence of sodium and shows an appreciable. The work retraced reactions of chlorine-5-(2-chlorine-cyclohexyl-oxy)-3-oxapentane with amines, thiols and phenols and it revealed that under appropriate optimal conditions it is possible to obtain 1-amino-, 1-mercaptop- and 1-phenoxy-5-(2-chlorine-cyclohexyl-oxy)-3-oxapentanes.

Физико-химические показатели производных 1-хлор-5-(2-хлорциклогексилокси)-3-оксапентана

Формула Соединения	Выход, %	Т(кип) (Р,мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Элементный состав, %									
					Выч.	Найд.	С	Н	S	N	Cl	С	Н	S	N	Cl
	70	170-172 (0,8)	1,4914	1,0609	78,35	78,62	62,15	9,73	-	4,83	12,23	62,83	10,05	-	5,23	12,73
	54	155-158 (0,3)	1,4902	1,1041	76,18	76,43	57,62	8,98	-	4,79	12,14	58,02	9,53	-	5,03	12,01
	60	172-176 (0,7)	1,4707	0,9887	94,21	94,33	64,74	10,81	-	4,19	10,61	64,32	11,03	-	4,56	9,99
	41	180-182 (0,8)	1,4918	1,0601	80,33	80,10	56,98	10,01	11,05	-	12,56	57,02	9,23	10,84	-	12,02
	57	204-206 (0,5)	1,4856	1,0019	99,81	99,81	61,54	10,05	9,13	-	10,10	62,05	10,34	10,03	-	10,85
	50	188-190 (0,6)	1,5046	1,1166	79,84	79,32	64,31	7,75	-	-	11,86	64,85	8,01	-	-	12,03
	43	200-205 (0,5)	1,5041	1,0686	97,45	98,06	67,87	8,54	-	-	10,01	68,12	9,34	-	-	10,85

AZƏRBAYCAN MİLLİ
ELMLƏR AKADEMİYASI

Akademik Ə.M. QULİYEV adına

AŞQARLAR KİMYASI
İNSTITUTU



NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES OF AZERBAIJAN

Academician A.M. GULİYEV

INSTITUTE OF CHEMISTRY
OF ADDITIVES

Az. 1029, Bakı şəhəri, Böyükşor şossesi, 2062-ci məhəllə



514-96-51, 514-96-53, 514-96-54

№ _____

*«Kimya problemləri» jurnalının
baş redaktoru akademik N.M. Seyidova*

Hörmətli Nadir müəllim!

Aşqarlar Kimyası İnstitutunun Əməkdaşları M.M. Mövsümzadə, A.Q. Hacıyev, N.R. Sultanova, N.A. Əliyev «Синтез хлорсодержащих эфиров основе диоксана и циклогексана», məqaləsini Sizin jurnalınızda dərc etməyə icazə verməyinizi xahiş edirik.

Əlavə: Göstərilən, məqalə materialları və lazımi sənədlər 2 nüsxədə

*AMEA AKİ-nin direktoru,
akademik*

V.M. Fərzəliyev