

BƏZİ BENZİLƏVƏZLİ 1,2-XLORHİDRİNLƏR VƏ ONLARIN ÇEVRİLMƏLƏRİ

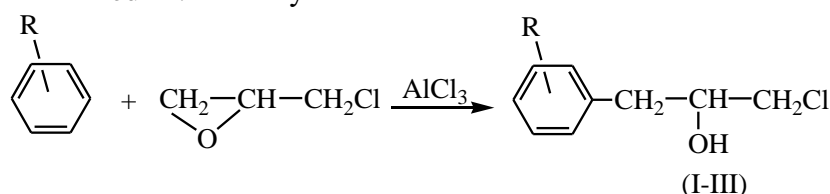
R.R.Yadigarov

Bakı Dövlət Universiteti

Bəzi polimetiləvəzli aromatik karbohidrogenlərin alüminium-xlorid iştirakı ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropanla reaksiyasından benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlər sintez edilmiş və onların bəzi çevrilmə məhsulları tədqiq edilmişdir.

Heterotsiklik birləşmələrin ən sadə nümayəndəsi olan oksiranlar (I-III) bir sıra faydalı xassəyə malik olan birləşmələrin alınmasında sinton rolunu oynayır. Oksiranları almaq üçün müxtəlif üsullardan istifadə edilir [1-4]. Benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlərin qələvi iştirakında reaksiyası ən münasib üsul kimi sənayedə geniş istifadə edilir. Bütün yuxarıda

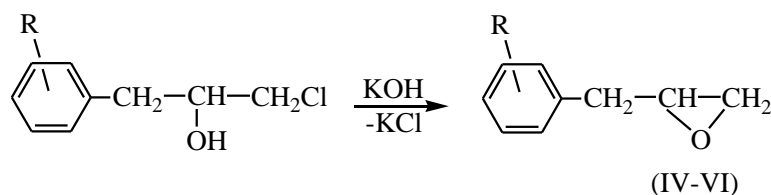
deyilənləri nəzərə alaraq, metiləvəzli karbohidrogenlər (2,5-dimetilbenzol, 1,3,5-trimetilbenzol, 1,2,4,5-tetrametilbenzol) ilə 1,2-epoksi-3-xlorpropanın alüminium-xlorid iştirakında alkiləşmə reaksiyası tədqiq edilmiş və müvafiq benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlər (I-III) sintez edilmişdi.



R= 2,5-dimetil, 2,4,6-trimetil, 2,3,5,6-tetrametil.

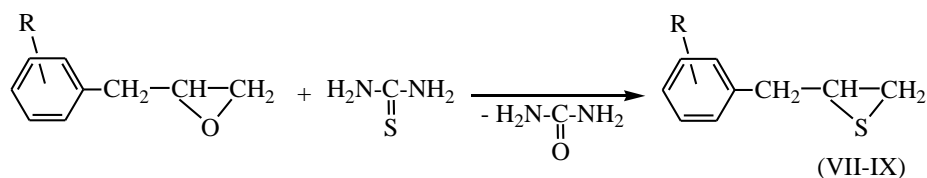
Aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, reaksiyaya daxil olan aromatik karbohidrogen, 1,2-epoksi-3-xlorpropan və alüminium-xloridin nisbətləri 5:1:1 olan halda çıxım yüksək olur.

Alınmış benziləvəzli 1,2-xlorhidrinləri 20%-li kalium hidroksid məhlulunda 60 °C-də 2 saat müddətində qarışdırdıqda müvafiq oksiranlar alınır:



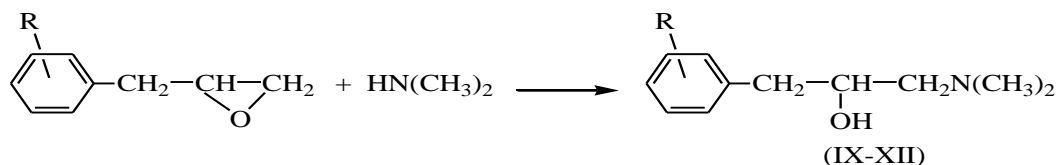
Sintez edilmiş benziləvəzli oksiranları (IV-VI) etil spirti mühitində katalitik miqdarda sulfat

turşusunun iştirakında tiokarbamid ilə tioepoksidləşdirdikdə tiiranlar alınır:



Benziləvəzli oksiranlara (IV-VI) dimetilaminin 30%-li sulu məhlulu ilə təsir

etdikdə, uyğun 1,2-aminpropanlar (X-XII)
alınır:



Sintez edilmiş birləşmələrin (I-XII) çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir. Onların əksəriyyəti maye halda olub, vakuumda distillə yolu ilə təmizlənir.

Benziləvəzli birləşmələrin quruluşu İQ, NMR ^1H spektroskopiyası ilə təsdiq edilmiş, təmizliyi isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə yoxlanılmışdır. Sintez olunmuş benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlərin maye fazada İQ spektrlərində geniş sahəni əhatə edən intensiv zolaq 3380-3410 və 3540-3550 sm^{-1} sahələrində aydınlaşır ki, bu da assosasiya etmiş və sərbəst hidrosil qrupunu xarakterizə edir. CH_2Cl fraqmentinin valent rəqsləri 745-765 sm^{-1} sahədə intensiv zolaq kimi aydınlaşır. Bununla yanaşı bütün benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlərdə (I-III) 1680-2000 sm^{-1} sahəsində aşkar olunan zolaqlar aromatik halqada olan əvəzlənmiş metil qruplarının yerini xarakterizə edir. Oksiranlarda (IV-VI) 1,2-xlorhidrinlərdən fərqli olaraq 825-850, 1010-1025 və 1235-1240 sm^{-1} sahələrində intensiv zolaqlar müşahidə olunur. Bunlar isə oksiran halqasında olan asimmetrik, simmetrik və pulsasion rəqslərinə uyğun gəlir. Həmçinin oksiranlarda (IV-VI) hidrosil və CH_2Cl qruplarına aid udulma zolağı müşahidə olunur. Tiiranların (VII-IX) İQ spektrlərində onların valent rəqslərini xarakterizə edən zolaq isə 815-855 sm^{-1} sahəsində aşkarlanır.

Sintez edilmiş birləşmələrin (I-XII) hamısının NMR ^1H spektrində ən qüvvətli sahədə (2.10-2.25 m.h.) sinqlet şəklində aromatik nüvədə yerləşmiş metil qruplarındakı protonların siqnalı aşkar olunur. Aromatik halqaya birləşmiş metilen qrupunda yerləşən iki protonun siqnalı dublet şəklində 2.60-2.85 m.h. sahəsində müşahidə olunur.

Benziləvəzli 1,2-xlorhidrinlərdə (I-III) CH_2Cl fraqmentindəki iki protonun siqnalı dublet şəklində 3.25-3.40 m.h. sahəsində, metin qrupunun yeganə isə protonu multiqlet şəklində 3.65-3.85 m.h. sahəsində aydınlaşır. Onu qeyd etmək lazımdır ki, istər oksiranlarda (IV-VI), istərsə də tiiranlarda (VII-IX) metin

qrupunun siqnalı 1,2-xlorhidrinlərə (I-III) nisbətən daha qüvvətli sahədə (2.30-2.45 m.h.) və 2.60-2.70 m.h. iki dublet şəklində müşahidə edilir. Bu isə oksiran molekulunda yerləşən metilen qrupunda bir-biri ilə fərqlənən *trans*- və *sis*- vəziyyətdəki hidrogenləri xarakterizə edir. Analoji olaraq, tiiran molekulunda yerləşən metilen qrupundakı iki protonun siqnalı dublet şəklində 2.05-2.10 və 2.25-2.35 m.h. sahəsində aydınlaşır. Bu cox ehtimal ki, kükürd elementinin elektromənfiliyinin oksigenə nisbətən az olması ilə əlaqədardır [5].

Oksiranların (IV-VI) dimetilaminlə qarşılıqlı məhsulu olan benziləvəzli 1,2-aminpropanların İQ, NMR ^1H spektrləri 1,2-xlorhidrinlərin (I-III) spektrlərinə oxşayır. Lakim benziləvəzli 1,2-aminpropanların (X-XII) NMR ^1H spektrində 2.1-2.2 m.h. sahəsində müşahidə olunan sinqlet dimetilamin fraqmetindəki altı protonun siqnalını xarakterizə edir. Bütün sintez edilmiş birləşmələrdə aromatik nüvədə yerləşən protonların siqnalı sinqlet şəklində 6.60-6.90 m. h. sahədə aydınlaşır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş birləşmələrin İQ spektrləri maye fazada „Spekord 75 – İR” cihazında, NMR ^1H , ^{13}C spektrləri “Bruker-300” spektrometrində 300 MHz və 75 MHz tezliyində AVANCE sistemində çəkilmişdir. Təmizliyi isə nazik təbəqəli xromatoqrafiya üsulu ilə, “Silufol UV-254” və “Sorbfil” lövhələrində yoxlanılmışdır. Elyuent kimi heksan : izopropil spirti (5 : 1) sistemindən istifadə edilmişdir.

1-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-3-xlor-2-propanol (III). 67q (0.5 mol) 1,2,4,5-tetrametilbenzol 100 ml heksanda həll edilir və 13.4q (0.1 mol) alüminium-xlorid ilə sürətlə qarışdırılır və alınımış suspenziya 10 $^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyudulur. Sonra reaksiya qarışı uzərinə 9.3q (0.1 mol) 1,2-epoksi-3-xlorpropan damcıdamcı əlavə edilir. 1,2-epoksi-3-xlorpropan reaksiya qarışığına verildikdən sonra qarışığın

temperaturu 20 °C-yə qədər qaldırılır və 6 saat müddətində qarışdırılır. Reaksiya qarışığı xlorid turşusu ilə turşulaşdırılır və distillə suyu ilə parçalanır. Alınmış üzvi təbəqə neytral reaksiya verənə qədər distillə suyu ilə yuyulur və susuz natrium-sulfat ilə qurudulur. Həlləddici və reaksiyaya girməyən hissə ayrılır, qalıq vakuumda distillə edilir.

Çıxım 70%, $T_{qay} = 143-144$ °C (2mm), $T_{ar} = 55-56$ °C, $R_f = 0.46$.

Tapılmışdır, %: C 68.49; H 8.95; Cl 15.42. $C_{13}H_{19}OCl$.

Hesablanmışdır, %: C 68.86; H 8.45; Cl 15.64.

Analoji üsulla digər 1,2-xlorhidrinlər (I-III) sintez edilmiş və onların çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir.

1-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-2,3-epoksiopropan (VI). 22.6q (0.1 mol) 1-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-3-xlor-2-propanol (III), 50 ml heksan üçbogazlı kolbaya yerləşdirilir və sürətlə qarışdırılır. Reaksiya qarışığının üzərinə damcı-damcı 8q (0.2mol) natrium hidroksidin 20%-li məhlulu əlavə edilir və temperatur 60°C-yə qaldırılır. Həmin temperaturda 2 saat müddətində qarışdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu otaq temperaturuna gətirilir və neytral reaksiya verənə qədər distillə suyu ilə yuyulur. Natrium-sulfat üzərində qurudulduqdan sonra həlləddici ayrılır və qalıq vakuumda distillə edilir.

Çıxım 82%, $T_{qay} = 120$ °C (3mm), $T_{ar} = 35$ °C, $R_f = 0.93$

Tapılmışdır, %: C 82.35; H 9.47. $C_{13}H_{18}O$.

Hesablanmışdır, %: C 82.00; H 9.23.

Analoji üsulla digər 1,2-xlorhidrinlərdən (I-III), müvafiq oksiranlar (IV-VI) sintez edilmiş və onların çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir.

1-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-2,3-epitiopropan (IX). 19q (0.1mol) 1-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-2,3-epoksiopropan (VI) 50 ml etil spirtində həll edilir, üzərinə 7.6q (0.1 mol) tiokarbamidin 20 ml etil spirtindəki məhlulu damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya qarışığının temperaturu 60 °C-ə qədər yüksəldilir və 2 saat müddətində qarışdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu otaq temperaturuna qədər soyudulur və 100 ml distillə suyu ilə

işlənir. Üzvi hissə karbon 4-xlorid ilə ekstraksiya edilir və distillə suyu ilə yuyulur. Natrium-sulfat üzərində qurudulduqdan sonra həlləddici ayrılır və qalıq vakuumda distillə edilir.

Çıxım 61%, $T_{qay} = 132$ °C (3mm), $n_D^{20} = 1.5520$, $d_4^{20} = 0.9069$, $R_f = 0.88$.

Tapılmışdır, %: C 75.53; H 8.93, S 15.34. $C_{13}H_{18}S$.

Hesablanmışdır, %: C 75.72; H 8.82, S 15.51.

Analoji olaraq (VII,VIII) tiiranlar müvafiq oksiranların etil spirti mühütündə (IV,V) tiokarbamidlə qarşılıqlı reaksiyasından alınmış, onların çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir.

1-Dietilamino-3-(2',3',5',6'-Tetrametilfenil)-2-propanol (IX). 19q (0.1mol) 1-(2',4',5',6'-Tetrametilfenil)-2,3-epoksiopropan (VI) üçbogazlı kolbaya yerləşdirilir. Üzərinə 9q (0.2 mol) dimetilaminin 30%-li sula məhlulu damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 40 °C-də 1 saat qarışdırılır. Sonra ag kristalların cökməsi müşahidə edilir, kristallar süzülərək bir necə dəfə distillə suyu ilə yuyulur.

Çıxım 73%, $T_{ar} = 49-50$ °C, $R_f = 0.62$.

Tapılmışdır, %: C 76.78; H 10.52, N 5.84. $C_{15}H_{25}NO$.

Hesablanmışdır, %: C 76.55; H 10.71, N 5.95.

Analoji üsulla oksiranların (IV,V) dimetilaminin sulu məhlulu ilə qarşılıqlı reaksiyalarından digər 1,2-aminopropanollar (X,XI) sintez edilmiş, onların çıxımı və bəzi fiziki-kimyəvi sabitləri cədvəldə verilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

- Alexander B., Hans-Jürgen H., Eve McCalmont, Jürgen L. Tetrahedron Letters. vol. 50. issue 32. 2009. P.4629.
- YiW., Zhiqing W., Zhengkai L., Xiang-Ge Z., Tetrahedron Letters. vol. 50. issue 21. 2009. P.2509.
- Касьян Л.И., Касьян А.О., Тарабара И.Н. ЖОРХ. 2001.т.37. № 10. С. 1431.
- The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Edited by Rosowsky A.O., New-York. 1972. v.26. chapters 1-9.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика, М.: Мир.1976. С. 402.

**НЕКОТОРЫЕ БЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 1,2-ХЛОРГИДРИНЫ И ИХ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Р.Р.Ядигаров

Реакцией некоторых полиметилзамещенных ароматических углеводородов с 1,2-эпокси-3-хлорпропаном в присутствии хлористого алюминия синтезированы 1,2-хлоргидрины и исследованы некоторые продукты их превращений.

**SOME BENZYL SUBSTITUTED 1,2-CHLOROHYDRINES AND THEIR
TRANSFORMATIONS**

R.R. Yadigarov

Through the reaction of some polymethylsubstituted arenes with 1,2-epoxy-3-chloropropane in the presence of $AlCl_3$ there has been synthesized benzylsubstituted 1,2-chlorohydrines and analysed some products their transformation.