

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АЛЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА И НАФТОЛА АЛЛИЛАЦЕТАТОМ В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ВОДНОГО ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)

*Азимова Гульмира Зайниддиновна**докторант Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: gulmira.azimova.84@mail.ru**Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич**канд. хим. наук, проф. Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент**Юлдашева Мухаббат Раззакбердиевна**д-р хим. наук, доц. Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент**E-mail: ymuxabbat@bk.ru*

ALLYLATION OF PHENOLS AND NAPHTHOLS WITH ALLYL ACETATE IN THE PRESENCE OF SMALL AMOUNTS OF AQUEOUS FERRIC CHLORIDE

*Gul'mira Azimova**PhD, National university of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent**Habibulla Tadjimuxamedov**candidate of chemical sciences, prof. National university of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent**Mukhabbat Yuldasheva**doctor of chemical sciences, associate professor. National university of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Проведено аллилирование фенола и нафтола аллилацетатом в присутствии малых количеств водного хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с выходом 72%, 76% соответственно. В случае реакции фенола получена смесь аллилфенилового эфира, орто- и пара-аллилфенолов в 43, 16 и 41% соответственно. Аллилирование 2-нафтола в этих условиях дает только 1-аллил-2-нафтол.

ABSTRACT

Phenol and naphthol were allylated with allyl acetate in the presence of small amounts of aqueous ferric chloride in a yield of 72, 76. A mixture of allylphenyl ether, ortho and para-allylphenols was obtained in 43, 16, 41%, respectively. Allylation of naphthols.

Ключевые слова: аллилфенол, аллилирование, перегруппировка Кляйзена, ТСХ (тонкослойная хроматография), ГЖХ (газожидкостная хроматография).

Keywords: allylphenol, allylation, Claisen rearrangement, thin layer chromatography, gas liquid chromatography.

Аллилфенолы широко распространены в природе. Главными источниками этих соединений являются природные эфирные масла. В природных эфирных маслах содержатся хавикол, анол, эстрагол, анетол, эвгенол, изоэвгенол, элемицин, миристицин, сафрол,

изосафрол и другие, которые являются аллилфенолами, пропенилфенолами и их эфирами. Они содержатся в байевом, анисовом, бадьяновом, коричном, эстрагоновом, укропном, гвоздичном, гераниевом, мацисовом,

сассафрасовом, камфорном масле, в масле мускатного ореха, иланг-иланга, петрушки.

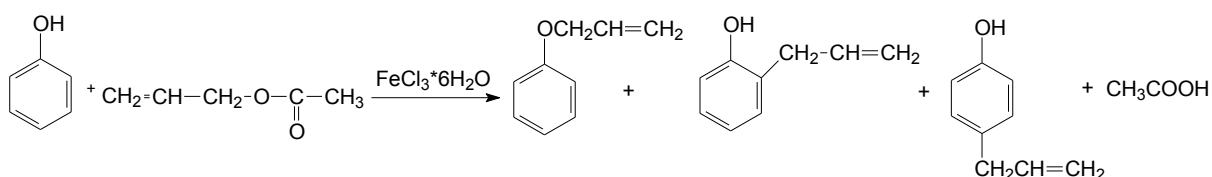
Данные аллилфенолы нашли свое применение в сельском хозяйстве в качестве гербицидов, аттрактанта, в медицине при изготовлении лекарственных препаратов, пищевого антиоксиданта, душистых веществ, пищевых добавок и эссенций, в синтезе ингибиторов, присадок к маслам. Поэтому получение аллилфенолов синтетическим путем имеет большие перспективы.

Среди аллилфенолов много ценных веществ. Так, 4-аллилпирокатехин – основа синтеза известного пищевого антиоксиданта – нордигидрогваяретовой кислоты, 4-аллилрезорцин – возможное сырье при получении псоралена – лекарственного вещества, 4-аллилвератрол – известный пестицид (аттрактант). Поскольку коммерческие алкенилфенолы (пропенил и пренил и т. д.) составляют большое семейство натуральных продуктов с высокой степенью коммерческого интереса, включая ароматизаторы (например, изоэвгенол, эвгенол и анетол), витамины Е [7, с. 109] и К₂ и аллилфениловый эфир, то являются важными мономерами в синтезе устойчивых полимеров.

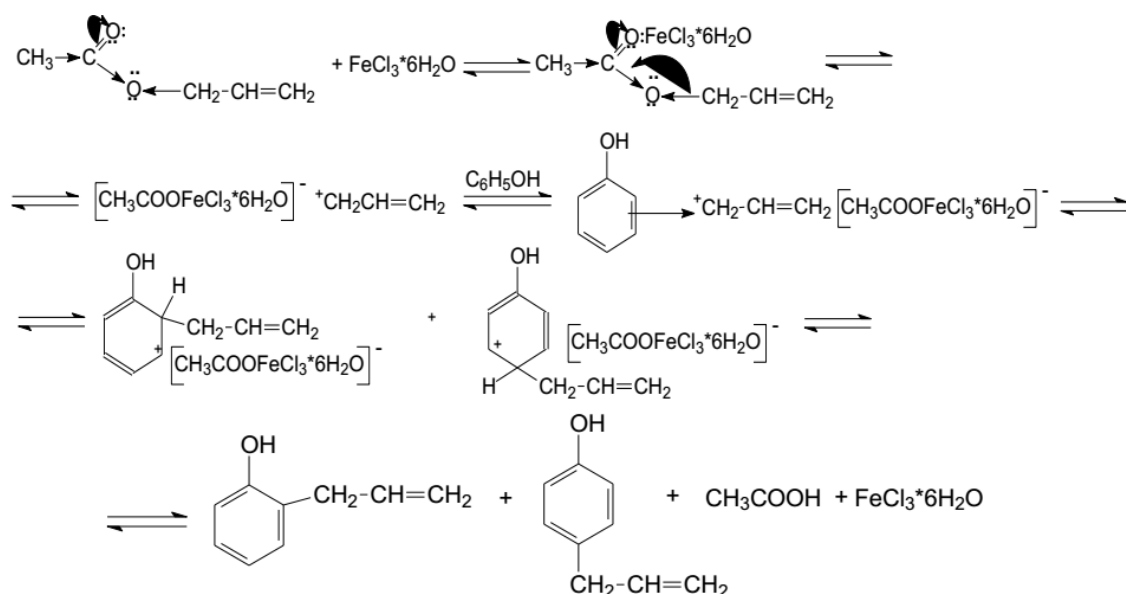
Производные нафтола важны из-за их интересных биологических свойств, включая противотуберкулезную активность [2, с. 5586; 4, с. 2687] и ингибирующие эффекты на циклооксигеназу I и II [5, с. 2167]. Некоторые нафтоловые соединения полезны в качестве промежуточных продуктов в органическом синтезе [3, с. 1925].

Аллилфенолы синтетическим способом получают методом аллилирования фенолов аллилирующими агентами. В литературе имеются данные по аллилированию фенолов аллилхлоридом или аллилбромидом в присутствии кислотных катализаторов. Однако выходы аллилфенолов являются невысокими из-за дальнейшего превращения аллилфенолов под влиянием выделяющегося HCl или HBr за счет двойной связи аллильной группы с получением циклических и смолистых веществ. В литературе имеются работы по аллилированию фенолов эфирами аллилового спирта в присутствии Pd-, Ir-, Rh-катализаторов [6, с. 5]. Сведения по аллилированию фенолов эфирами аллилового спирта в присутствии малых количеств водного хлорного железа FeCl₃•6H₂O в научной литературе отсутствуют.

Нами был предложен принципиально новый способ синтеза аллилфенола и аллилнафтола аллилированием фенола и 2-нафтола аллилацетатом. В качестве катализатора реакции были использованы малые количества FeCl₃•6H₂O. Исследование проводили с целью определения возможности осуществления реакции в данных условиях и выявления состава продуктов реакции. Реакцию проводили в растворе избытка фенола (0,05 моль) с аллилацетатом (0,01 моль) с катализатором FeCl₃•6H₂O в количестве 4•10⁻⁴ моль в течение 5 часов при температуре 74-75°C. Реакция протекает с образованием аллилфенилового эфира, 2- и 4-аллилфенолов и CH₃COOH, который не мешает дальнейшему протеканию реакции:



Схему механизма образования продуктов проведенных реакций можно представить следующим образом:



Методом ТСХ (тонкослойной хроматографии) в системе растворителей метанол:бензол (1:5 мл) на

пластинке Silufol-UV определяли ход протекания реакции с интервалом в час и определяли R_f. Через час

после начала синтеза было идентифицировано одно пятно с $Rf_1=0.783$; спустя два часа было идентифицировано два пятна с $Rf_1=0.783$ и $Rf_2=0.55$, что соответствует образованию аллилфенилового эфира и аллилфенола. Через три часа после начала синтеза при проведении анализа методом ТСХ были обнаружены три пятна с $Rf_1=0.783$, что соответствует аллилфениловому эфиру, $Rf_2=0.55$, соответствующего орто-изомеру аллилфенола, и $Rf_3=0.417$ пара-изомера аллилфенола. На четвертый час протекания синтеза были выявлены пятна аллилфениловый эфир: о-аллилфенол: п-аллилфенол с $Rf_1=0.783$: $Rf_2=0.55$: $Rf_3=0.417$.

И на завершающей стадии синтеза по прошествии пяти часов была снята ТСХ, которая также подтвердила наличие трех продуктов реакции аллилфениловый эфир: о-аллилфенол: п-аллилфенол с $Rf_1=0.783$: $Rf_2=0.55$: $Rf_3=0.417$.

Данный тип реакции является аллилизацией, в ходе которой на первоначальной стадии образуется аллилфениловый эфир, далее в ходе происходящей перегруппировки Кляйзена образуются орто- и пара-изомеры аллилфенола.

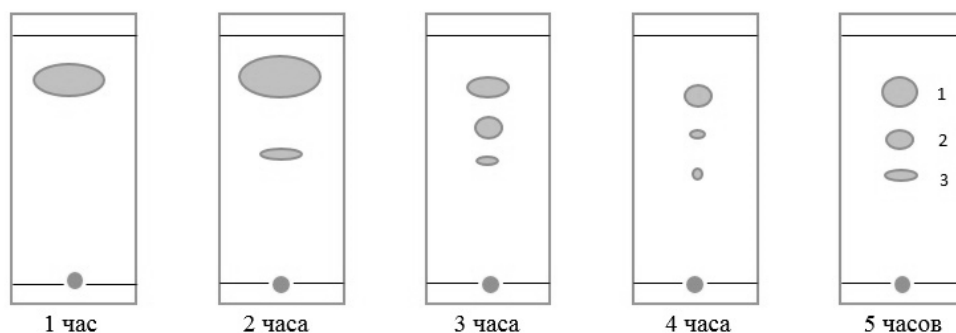


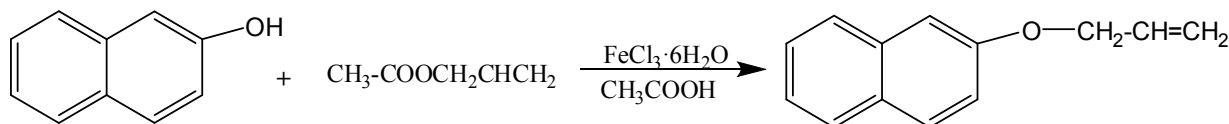
Рисунок 1. Ход образования продуктов аллилирования фенола аллилацетатом: 1. Аллилфениловый эфир; 2. о-аллилфенол; 3. п-аллилфенол

Для определения состава продуктов реакции в анализируемой смеси проводили ГЖХ-исследование на приборе Rxi®-624Sil MS фирмы Restek (США). Анализ образца показал содержание в нем следующих компонентов (в %): 1. Аллилфениловый эфир – 43,3; 2. о-аллилфенол – 16,3; 3. п-аллилфенол – 40,4. В смеси о- и п-аллилфенолов преобладает п-аллилфенол, известный под названием хавикол.

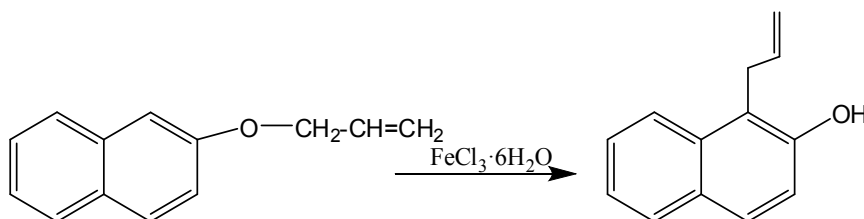
Условия ГЖХ: длина колонки – 30 м, с внутренним диаметром 0,25mmID, температура колонки – 200°C, температура SPd1-инжектора – 220°C, температура FID1-детектора – 250°C, $V_{N_2}=50$ мл/мин. Методику можно предлагать для промышленного производства эстрагола.

Реакционную смесь разделяли методом колоночной хроматографии на силикагель (элюент бензол:этилацетат=1:10). Хроматографические и физические константы 2- и 4-аллилфенола соответствуют литературным данным.

Предварительные данные по аллилированию 2-нафтола уксусноаллиловыми эфирами в присутствии малых количеств $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ показали схожесть с реакциями фенола уксусноаллиловыми эфирами. В реакции аллилирования β -нафтола сначала образуется О-аллил- β -нафтиловый эфир,



и в результате изомеризации О-аллилпродукта образуется 1-аллил-2-нафтол.



Для определения продолжительности реакции, оптимальных условий и выходов продуктов необхо-

димо проведение дополнительных опытов. В реакции использовали растворители –хлороформ и этила-

цетат. Реакцию проводили в хлороформе при температуре 70-80°C. Методом ТСХ (тонкослойной хроматографии) в системе растворителей (система=бензол: этилацетат= 5:1) на пластинке Silufol-UV определяли ход протекания реакции с интервалом в час и определяли R_f . Через два часа после начала синтеза было идентифицировано пятно с $R_{f1}=0.9$, что соответствует образованию аллилнафтилового эфира; спустя один час было идентифицировано еще одно пятно с $R_{f2}=0.55$, что соответствует образованию 1-аллил-2-нафтола. В этилацетате образование продукта наблюдается через три часа аллилнафтилового эфира с $R_{f1}=0.9$; спустя два часа было идентифицировано одно пятно, похожее на 1-аллил-2-нафтола. В хлороформе реакция идет быстрее, чем в этилацетате.

В литературе имеются данные по аллилированию фенолов с использованием полярных растворителей с хорошим выходом О-аллилпродукта. В результате изомеризации О-аллилпродукта образуется С-аллилпродукт.

Синтезированные продукты реакции разделяли методом колоночной хроматографии (элюент гексан: этилацетат=5:1). Хромато-графические и физические константы 1-аллил-2-нафтола соответствуют литературным данным.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что при аллилировании фенола и нафтола эфирами аллилового спирта можно применять малые количества $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора.

Список литературы:

1. Таджимухамедов Х.С., Пулатов Б.А. Перегруппировка аллилфенилового эфира в присутствии малых количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Химия природных соединений. – 2000. – Спец. вып. – С. 105-106.
2. Das S.K., Panda G., Chaturvedi V., Manju Y.S., Gaikwad A.K., Sinha S. Design, synthesis, and antitubercular activity of diaryl methyl naphthol derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. V. 17. No. 20. P. 5586.
3. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., and Balasubramanyam P. Benzoylation and Allylation of Naphthols Using Amberlyst-15. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry.* 27.04. 2009. P. 1929-1935.
4. Feixas J., Jimenez J.-M., Godessart N., Puig C., Soca L., Crespo M.I. Naphthalene derivatives: A new series of selective cyclooxygenase-2 inhibitor. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001. V. 11. No. 20. P. 2687.
5. Kongkathip B., Sangma C., Kirtikara K., Luangkamin S., Hasitapan K., Jongkon N., Hannongbua S., Kongkathip K. Inhibitory effects of 2-substituted- 1-naphthol derivatives on cyclooxygenase I and II. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005. V. 13. P. 2167.
6. Saha A., Leazer J., and Varma R.S. O-Allylation of phenols with allylic acetates in aqueous medium using a magnetically separable catalytic system. *Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry This journal is © The Royal Society of Chemistry.* 2011. P. 2-14.
7. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 38. Wiley-Vch. 2003. P. 109.