

**ПЕРЕГРУППИРОВКА МЕТА-МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА В СИНТЕЗЕ  
4-ГИДРОКСИ-2-МЕТОКСИФЕНАЦИЛХЛОРИДА  
И 2-ГИДРОКСИ-4-МЕТОКСИФЕНАЦИЛХЛОРИДА**

**Чориев Азимжон Уралович**

ассистент, Каршинский государственный университет,  
180103, Узбекистан, г. Карши, наб. Кучабог, д. 17  
E-mail: [azimjon-organik@mail.ru](mailto:azimjon-organik@mail.ru)

**Абдушукуров Анвар Кабирович**

д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,  
100174, Узбекистан, г. Ташкент, наб. Университетская, д. 4  
E-mail: [abdushukurov-ximik@mail.ru](mailto:abdushukurov-ximik@mail.ru)

**Умиров Нурбек Норбутаевич**

ассистент, Каршинский государственный университет,  
180103, Узбекистан, г. Карши, наб. Кучабог, д. 17  
E-mail: [18021988nurbek@inbox.ru](mailto:18021988nurbek@inbox.ru)

**REGROUPING OF META – METHOXYPHENYLCHLORACETATE IN THE SYNTHESIS  
OF 4-HYDROXY-2- METHOXYPHENACYLCHLORIDE  
AND 2-HYDROXY-4- METHOXYPHENACYLCHLORIDE**

**Azimjon Choriev**

assistant of Karshi State University,  
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog emb., 17

**Anvar Abdushukurov**

doctor of Chemical sciences, professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaya emb., 4

**Nurbek Umirov**

assistant of Karshi State University,  
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog emb., 17

**АННОТАЦИЯ**

Проведено изыскание метода получения *мета*-метоксифенилхлорацетата. Найдено, что его можно получать хлорацетилением *мета*-метоксифенола в растворе бензола. Впервые проведены реакции перегруппировки *мета*-метоксифенилхлорацетата в присутствии малых количеств FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ААЖ (ацетилацетонат железа), САЖ (салицилат железа). В результате реакции образуются 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлориды и 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлориды. Процентное отношение изомеров зависит от условий проведения реакции.

**ABSTRACT**

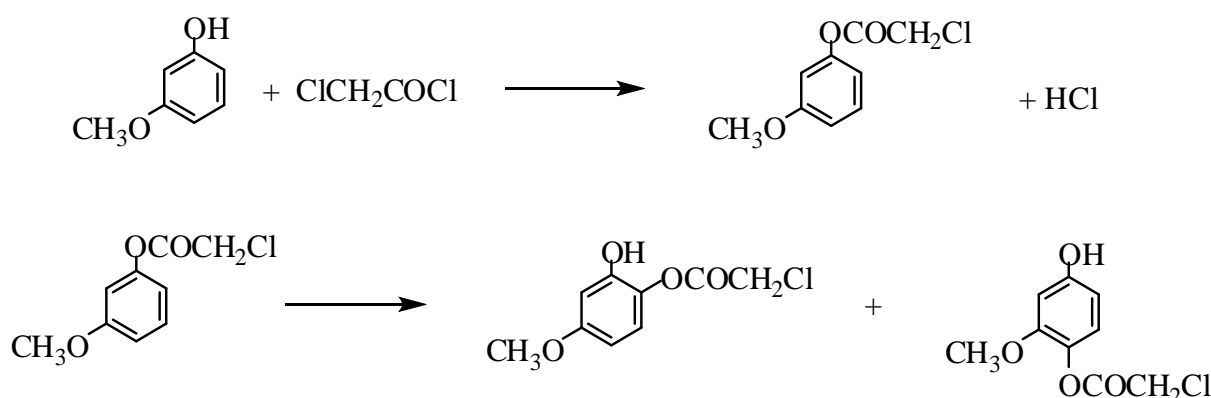
Method of *meta*-methoxyphenylchloracetate obtain was developed and it was shown that it can be obtain by chloracetylation of *meta*-methoxyphenol in benzol solution. For the first time regrouping of *meta*-methoxyphenylchloracetate in the presence of small quantities of FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FAA (ferrum acetylacetonat), FSA (ferrum salisylat) was carried out. In the result of this reaction 2-hydroxy-4-methoxyphenacylchloride and 4-hydroxy-2-methoxyphenacylchloride were obtained. The percentage ratio of obtained isomers depends on the conditions of carrying out of the reaction.

**Ключевые слова:** хлорацетиление, перегруппировка Фриса, кислоты Льюиса, *мета*-метоксифенилхлорацетат, 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорид.

**Keywords:** chloracetylation, Fries rearrangement, Lewis acids, *meta*-methoxyphenylchloroacetate, 2-hydroxy-4-methoxyphenacylchlorid.

В литературе имеется ряд работ по перегруппировке сложных эфиров фенолов, и они проведены в присутствии эквимолекулярных количеств  $\text{AlCl}_3$  [3, с. 6268; 4, с. 561-591]. Между тем не встречаются данные о перегруппировке *мета*-метоксифенилхлорацетата в присутствии малых количеств солей металлов.

Ранее нами были применены катализаторы  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ, САЖ в реакциях хлорацетилования ароматических углеводородов и эфиров фенолов, эти катализаторы впервые использовались очень в малых количествах ( $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль) в реакции перегруппировки Фриса.



Результаты перегруппировки эфира в присутствии малых количеств катализаторов приведены в таблице 1.

Как показывают данные, реакция перегруппировки *мета*-метоксифенил-хлорацетата протекает со всеми катализаторами, и образуются 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорид (4-Г-2-МФХ) и 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорид (2-Г-4-МФХ).

Актуальность этих исследований заключается в том, что продукты перегруппировки обладают высокой физиологической активностью и их можно использовать в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов.

Реакции перегруппировки *мета*-метоксифенилхлорацетата изучена в присутствии  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , ААЖ, САЖ при 180–200°C и 200–230°C в различных соотношениях эфира и катализаторов.

Синтез и реакции перегруппировки *мета*-метоксифенилхлорацетата протекают по следующей реакции:

Содержание 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорида при 180–200°C составляет 75–92 %, а при высокой температуре (200–230°C) повышается доля *орто*-изомера (до 89 %) по отношению к гидроксильной группе с образованием 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорида.

Таблица 1.

Перегруппировка *мета*-метоксифенилхлорацетата в присутствии малых количеств катализаторов (продолжительность реакции 3 часа)

| №  | Молярное соотношение эфир:катализатор     | Температура реакции, °C | Состав продуктов по колоночной хроматографии, % |           |           |
|----|---|-------------------------|---|-----------|-----------|
|    |   |                         | м-МХА   | 2-Г-4-МФХ | 4-Г-2-МФХ |
| 1  | $\text{FeCl}_3$                           | 180-200                 | 1   | 7         | 92        |
|    | $1:7,7 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     |                         |   |           |           |
| 2  | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     | 180-200                 | 2   | 11        | 87        |
|    | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     |                         |   |           |           |
| 3  | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     | 200-230                 | 1   | 69        | 30        |
|    | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:1,5 \cdot 10^{-4}$                     |                         |   |           |           |
| 4  | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 180-200                 | 2   | 6         | 92        |
|    | $1:4,6 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 5  | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     | 180-200                 | 2   | 14        | 84        |
|    | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 6  | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     | 200-230                 | 2   | 72        | 26        |
|    | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:9,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 7  | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$              | 180-200                 | 1   | 10        | 89        |
|    | $1:3,1 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 8  | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     | 180-200                 | 1   | 12        | 87        |
|    | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 9  | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     | 200-230                 | 1   | 89        | 10        |
|    | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:6,2 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
| 10 | $\text{ZnCl}_2$                           | 180-200                 | 2   | 8         | 90        |
|    | $1:9,1 \cdot 10^{-3}$                     |                         |   |           |           |
|    | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       |                         |   |           |           |
| 11 | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       | 180-200                 | 2   | 9         | 89        |
|    | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       |                         |   |           |           |
|    | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       |                         |   |           |           |
| 12 | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       | 200-230                 | 1   | 24        | 75        |
|    | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       |                         |   |           |           |
|    | $1:2 \cdot 10^{-2}$                       |                         |   |           |           |

|    |   |         |   |    |    |
|----|---|---------|---|----|----|
| 13 | ТАА<br>1:3,5·10 <sup>-3</sup>               | 180-200 | 2 | 18 | 80 |
| 14 | 1:7·10 <sup>-3</sup>                        | 180-200 | 1 | 24 | 75 |
| 15 | 1:7·10 <sup>-3</sup>                        | 200-230 | 1 | 29 | 70 |
| 16 | SnCl <sub>4</sub><br>1:7,7·10 <sup>-3</sup> | 180-200 | 1 | 7  | 92 |
| 17 | 1:1,5·10 <sup>-2</sup>                      | 180-200 | 2 | 11 | 87 |
| 18 | 1:1,5·10 <sup>-2</sup>                      | 200-230 | 1 | 69 | 30 |
| 19 | MoCl <sub>5</sub><br>1:7,7·10 <sup>-3</sup> | 180-200 | 1 | 7  | 92 |
| 20 | 1:1,5·10 <sup>-2</sup>                      | 180-200 | 2 | 11 | 87 |
| 21 | 1:1,5·10 <sup>-2</sup>                      | 200-230 | 1 | 69 | 30 |
| 22 | WCl <sub>6</sub><br>1:9,1·10 <sup>-3</sup>  | 180-200 | 2 | 8  | 90 |
| 23 | 1:2·10 <sup>-2</sup>                        | 180-200 | 2 | 9  | 89 |
| 24 | 1:2·10 <sup>-2</sup>                        | 200-230 | 1 | 24 | 75 |
| 25 | ТСА<br>1:3,5·10 <sup>-3</sup>               | 180-200 | 2 | 18 | 80 |
| 26 | 1:7·10 <sup>-3</sup>                        | 180-200 | 1 | 24 | 75 |
| 27 | 1:7·10 <sup>-3</sup>                        | 200-230 | 1 | 29 | 70 |
| 28 | VCl <sub>3</sub><br>1:9,1·10 <sup>-3</sup>  | 180-200 | 2 | 8  | 90 |
| 29 | 1:2·10 <sup>-2</sup>                        | 180-200 | 2 | 9  | 89 |
| 30 | 1:2·10 <sup>-2</sup>                        | 200-230 | 1 | 24 | 75 |

Строение 3-метоксифенилхлорацетата и продуктов его перегруппировки идентифицировано сопоставлением данных модельных веществ и соотношением их состава в колоночной хроматографии.

Таким образом, из полученных результатов видно, что перегруппировку эфиров фенолов можно осуществить в присутствии малых количеств FeCl<sub>3</sub>, MoCl<sub>5</sub>, WCl<sub>6</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ААЖ, САЖ. При этом состав продуктов реакции зависит от условий проведения реакций.

Синтез *мета*-метоксифенилхлорацетата. Смесь 1,24 г (0,01 моль) 3-метоксифенола, 1,13 г (0,01 моль) хлорацетилхлорида и 20 мл абсолютного бензола кипятили до прекращения выделения хлористого водорода (14 час). Реакционную смесь промывали два раза разбавленным раствором NaOH, экстрагировали бензолом. Бензольный раствор сушили безводным хлористым кальцием. После отгонки бензола продукт перегоняли в вакууме. Температура кипения *мета*-метоксифенилхлорацетата 144°C/28 мм.рт.ст. Выход 1,94 г (97 %).

Перегруппировка *мета*-метоксифенилхлорацетата:

А) Смесь 2,0 г (0,01 моль) *мета*-метоксифенилхлорацетата и 0,024 г (1,5 · 10<sup>-4</sup> моль) FeCl<sub>3</sub> – катализатор нагревали 3 часа при 180–200°C. Перегоняют продукт реакции в вакууме. По данным анализа ТСХ

и разделения при помощи колоночной хроматографии показывают наличие следующих веществ: 2% *мета*-метоксифенилхлорацетата, 11% 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорида, 87% 4-гидроксифенацилхлорида.

Б) 2,0 г (0,01 моль) 2-метоксифенилхлорацетата 0,024 г (1,5 · 10<sup>-4</sup> моль) FeCl<sub>3</sub> нагревают 3 часа при 200–230°C. Реакционную смесь перегоняют в вакууме. По данным ТСХ и колоночного метода хроматографического анализа, продукт реакции имеет следующий состав: 1% 2-метоксифенилхлорацетата, 69% 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорида, 30% 4-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида.

Результаты тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках silufol UV-254, элюент – хлороформ : четыреххлористый углерод (1 : 1), проявитель – йод. Для *мета*-метоксифенилхлорацетата R<sub>f</sub> = 0.77; 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорида R<sub>f</sub> = 0.49; 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорида R<sub>f</sub> = 0.18. Продукт перегруппировки разделяли при помощи колоночной хроматографии (silikagel L 100/160) на 2-гидрокси-4-метоксифенацилхлорид и 4-гидрокси-2-метоксифенацилхлорид и определяли их температуры плавления, которые соответствовали данным [1, с. 21-22]. Процентное содержание продуктов реакции определяли по известной методике [2, с. 26-28].

#### Список литературы:

1. Абдушукуров А.К. Перегруппировка м-толилхлорацетата // Узб. хим. журн. – 2005. – № 1. – С. 21-22.
2. Абдушукуров А.К. Перегруппировка фенилхлорацетата в присутствии малых количеств катализаторов // Узб. хим. журн. – 2005. – № 2. – С. 26-28.
3. Brown H.C., Wallace W.J. Complexes of Hydrogen Bromide-Aluminium Bromide with Aromatic hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 6268-6274.
4. Olah G.A., White A.M. Protonated heteroaliphatic compounds. Chem. Rev. 1970. Vol. 70. P. 561-591.