

СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКА 2-МЕТОКСИФЕНИЛХЛОРАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Чориев Азимжон Уралович

ассистент, Каршинский государственный университет,
180103, Узбекистан, г. Карши, наб. Кучабог, д. 17
E-mail: 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

Курбонов Улугбек Абдурахмонович

ассистент, Каршинский государственный университет,
180103, Узбекистан, г. Карши, наб. Кучабог, д. 17
E-mail: ulugbek.qurbonov.84@mail.ru

SYNTHESIS AND REGROUPING OF 2-METHOXYPHENYLCHLORACETATE IN THE PRESENCE OF SMALL QUANTITIES OF CATALYSTS

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,
Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaya emb., 4

Ulugbek Qurbonov

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

АННОТАЦИЯ

В статье описываются синтез и реакции перегруппировки 2-метоксифенилхлорацетата в присутствии малых количеств катализаторов, в результате которых образуются *орто*- и *пара*-гидрокси-3-метоксифенацилхлориды.

ABSTRACT

Synthesis and regrouping reaction of 2-methoxyphenylchloracetate in the presence of small quantities of catalysts were investigated. In the result of this reaction *ortho*- and *para*-hydroxyphenylchlorides were obtained.

Ключевые слова: хлорацетилирование, перегруппировка Фриса, кислоты Льюиса, 2-метоксифенилхлорацетат, 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорид.

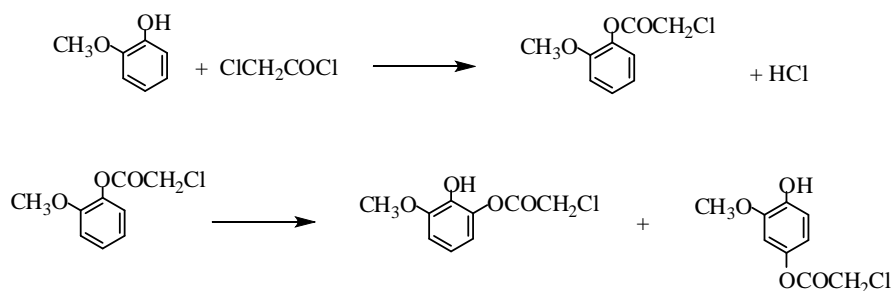
Keywords: chloracetylation, Fries rearrangement, Lewis acids, 2-methoxyphenylchloroacetate, 2-hydroxy-3-methoxyphenacylchlorid.

ω-Хлорацетофеноны, содержащие в бензольном ядре гидроксильную, алкоксильную и галоидную группы, обладают высокими гербицидными и фунгицидными свойствами. Поэтому получение таких хлоркетонов перегруппировкой феноловых эфиров монохлоруксусной кислоты является актуальной задачей.

В литературе имеются данные о реакциях перегруппировки сложных эфиров фенолов в присутствии больших количеств хлористого алюминия и

получение смеси продуктов 2- и 4- гидрокси-ω-хлорацетофенона в результате этой реакции.

Наша цель – разработка метода синтеза 2-метоксифенилхлорацетата и изучение особенностей реакции перегруппировки его в присутствии малых количеств катализаторов – FeCl₃, MoCl₅, WCl₆, ZnCl₂, SnCl₄, VCl₃, FeCl₃•6H₂O, Fe₂(SO₄)₃, ТАА, ТСА при 180–200°C и 200–230°C. Синтез 2-метоксифенилхлорацетата и его перегруппировка протекают по следующей реакции:



Как видно из таблицы, перегруппировка 2-метоксифенилхлорацетата протекает в присутствии всех катализаторов, и при этом образуется смесь 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида и 4-гидрокси-3-метоксифенацилхлоридов. При 180–200°C в превосходящем количестве образуется 4-гидрокси-3-метоксифенацилхло-

рид. Реакция перегруппировки при высокой температуре (200–230°C) приводит к увеличению количества о-изомера – 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида (до 17 %).

Таблица 1.

Перегруппировка 2-метоксифенилхлорацетата в присутствии малых количеств катализаторов (продолжительность реакции 3 часа)

№	Молярное соотношение эфир:катализатор	Температура реакции, °С	Состав продуктов по колоночной хроматографии, %		
			о-МХА	2-Г-3-МФХ	4-Г-3-МФХ
1	FeCl ₃ 1:7,7·10 ⁻³	180-200	11	3	86
			19	5	76
			6	9	85
4	FeCl ₃ ·6H ₂ O 1:4,6·10 ⁻³	180-200	2	4	94
			7	6	87
			4	11	85
7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 1:3,1·10 ⁻³	180-200	23	3	74
			30	3	67
			15	14	71
10	ZnCl ₂ 1:9,1·10 ⁻³	180-200	30	5	65
			28	5	67
			21	15	64
13	ТАА 1:3,5·10 ⁻³	180-200	5	2	93
			6	3	91
			3	7	90
16	SnCl ₄ 1:7,7·10 ⁻³	180-200	13	2	85
			21	4	75
			8	8	84
19	MoCl ₅ 1:7,7·10 ⁻³	180-200	15	1	84
			23	3	74
			10	7	83
22	WCl ₆ 1:9,1·10 ⁻³	180-200	26	7	67
			24	7	69
			17	17	66
25	ТСА 1:3,5·10 ⁻³	180-200	4	3	93
			5	4	91
			2	8	90
28	VCl ₃ 1:9,1·10 ⁻³	180-200	32	4	64
			30	4	66
			23	14	63

Повышение количества о-изомера при высокой температуре согласуется с приведенными литературными данными [1, с. 1738].

Перегруппировка 2-метоксифенилхлорацетата протекает очень легко в присутствии FeCl_3 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и выход продуктов доходит до 91-94 %, а степень превращения составляет 98 %, так как они являются более сильными кислотами Льюиса.

Выяснено, что реакции перегруппировки в безкатализаторных условиях при вышеуказанных температурах не протекают.

Синтез 2-метоксифенилхлорацетата. Смесь 1,24 г (0,01 моль) 2-метоксифенола, 1,13 г (0,01 моль) хлорацетилхлорида и 30 мл абсолютного бензола кипятят (12 час) до прекращения выделения хлористого водорода. Реакционную смесь промывают водой, экстрагируют бензолом и высушивают безводным хлористым кальцием. После отгонки бензола продукт перегоняют в вакууме. Получают 1,9 г (95%) 2-метоксифенилхлорацетата с т. кип. 126 /20 мм.рт.ст. [2, с. 34].

Перегруппировка 2-метоксифенилхлорацетата.

А) Смесь 2 г (0,01 моль) 2-метоксифенилхлорацетата и 0,024 г ($1,5 \cdot 10^{-4}$ моль) FeCl_3 нагревают 3 часа при 180–200°C и перегоняют продукт реакции в вакууме. По данным анализа ТСХ и разделения при помощи

колоночной хроматографии показано наличие следующих веществ: 19% 2-метоксифенилхлорацетата, 5% 2-гидрокси-3-метоксифенацил-хлорида, 76% 4-гидроксифенацилхлорида.

Б) 2 г (0,01 моль) 2-метоксифенилхлорацетата 0,048 г ($3 \cdot 10^{-4}$ моль) катализатор - FeCl_3 нагревают 3 часа при 200–230°C. Реакционную смесь перегоняют в вакууме. По данным ТСХ и разделения при помощи колоночной хроматографии показан продукт реакции следующего состава: 6% 2-метоксифенилхлорацетата, 9% 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида, 85% 4-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида.

Результаты тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках silufol UV-254, элюент – хлороформ : четыреххлористый углерод (1 : 1), проявитель – йод. Для 2 – метоксифенилхлорацетата $R_f = 0.82$; 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида $R_f = 0.53$; 4-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида $R_f = 0.21$. Продукт перегруппировки разделяли при помощи колоночной хроматографии (silikagel L 100/160) на 2-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида и 4-гидрокси-3-метоксифенацилхлорида и определяли их температуры плавления, которые соответствовали данным [3, с. 106]. Процентное содержание продуктов реакции определяли по известной методике [4, с. 480].

Список литературы:

1. Абдушукуров А.К. Получение и перегруппировка п-толилового эфира хлоруксусной кислоты / А.К. Абдушукуров, Н.Н. Маматкулов, Х.А. Хидиров, С.К. Рахмонова // Журн. органич. химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 11. – С. 1738-1739.
2. Абдушукуров А.К. Хлорацетилирование ароматических углеводородов, фенолов и их эфиров в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Ташкент, 2008. – 41 с.
3. Томас Ч.А. Безводный хлористый алюминий в органической химии. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ИИЛ, 1949. – 706 с.
4. Abdushukurov A.K., Mamatkulov N.N., Turaeva Kh. Investigation of regrouping phenylchloracetone in the presence of small quantities of FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnCl_2 and AAFe //World Chemistry Congress. (Brisbane, July 1-6. 2001.) Australia, 2001. P.480.