

Э. Р. Низаева (к.х.н., доц.), Ш. Ш. Джумаев (к.х.н., инж.)

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АРИЛАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: e-nizaeva@mail.ru

E. R. Nizaeva, Sh. Sh. Dzhumayev

THERMAL REARRANGEMENT OF ARYLALLYL ETHERS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: e-nizaeva@mail.ru

Проведена термическая перегруппировка арилаллиловых эфиров. Определено влияние заместителей в ароматическом ядре на конверсию эфиров и селективность образования *орто*-аллилфенолов. Установлено, что метильные группы в *мета*- и *пара*-положении ароматического ядра повышают активность эфиров в перегруппировке. При введении одного или двух атомов хлора в ядро активность субстрата возрастает в 2–3 раза и перегруппировка практически полностью завершается за 4–5 ч. Найдены условия проведения реакций, при которых выход продуктов перегруппировки составил 90–99 %.

Ключевые слова: арилаллиловые эфиры; *орто*-аллилфенолы; термическая перегруппировка.

Thermal rearrangement of arylallyl esters was carried out. The effect of substituents in the aromatic core on the conversion of esters and the selectivity of the formation of *ortho*-allylphenols was determined. It was found that methyl groups in the *meta*- and *para*-positions of the aromatic core increase the activity of esters in rearrangement. When one or two chlorine atoms are introduced into the nucleus, the activity of the substrate increases 2–3 times and the rearrangement is almost completely completed in 4–5 hours. The conditions of the reactions were found under which the yield of the rearrangement products was 90–99 %.

Key words: arylallyl esters; *ortho*-allylphenols; thermal rearrangement.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, FEUR-2023-0006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазовой химии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».

The work was carried out within the framework of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity, FEUR-2023-0006 «Development and creation of low-tonnage products and reagents (corrosion and scale inhibitors, antioxidants, biocides, additives, etc.) for the processes of oil and gas chemistry and the purification of aqueous media from pollution replacing imported substances and materials. Theoretical and experimental approaches».

Известно, что термическая перегруппировка аллилфениловых эфиров приводит к соответствующим *орто*-аллилфенолам, которые представляют значительный практический интерес¹. В частности, фенолы, содержащие различные (алкильные, арильные, алкоксиалкильные и др.) заместители в *орто*-положении широко используются при получении присадок и добавок к маслам, топливам, полимерам^{2,3}. Этим определяется важ-

ность и актуальность оптимизации перегруппировки арилаллиловых эфиров.

Мы изучили изомеризацию соответствующих эфиров метил-, хлор- и дихлорфенолов **1a–9a**. Их синтез провели по известной методике⁴. Изомеризацию проводили без катализатора и растворителя в инертной среде в стеклянном реакторе, оборудованном устройством для отбора проб.

Было установлено, что заместители в ароматическом ядре стимулируют образование соответствующих аллилфенолов (рис. 1).

Дата поступления 01.11.22

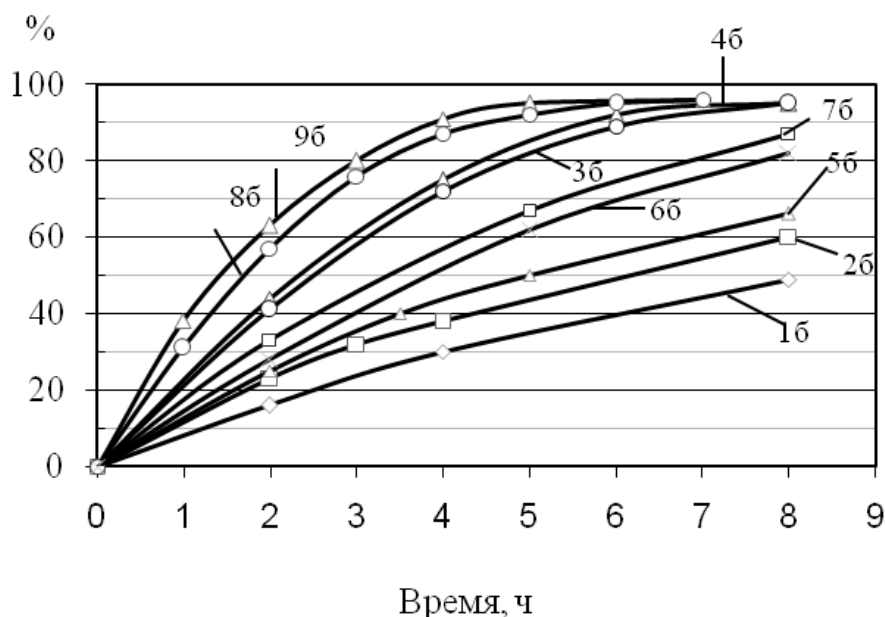


Рис. 1. Перегруппировка аллилфениловых эфиров **1a-9a**. Условия: температура 180 °С, без растворителя, стеклянный реактор, загрузка 0.1 моль эфиров **1a-9a**)

Лучшие результаты (количественный выход аллилфенолов **4б** и **9б** за 5 ч) получены при изомеризации эфиров 2-метил-4-хлорфенола **4a** и 4-метил-2-хлорфенола **9a**.

Отметим, что монозамещенные арилаллиловые эфиры **2a** и **5a** обладают наименьшей активностью, выходы соответствующих *орто*-замещенных фенолов **2б** и **5б** через 8 ч не превышали 60–65 % (рис.1).

Полученные результаты соответствуют известным данным об электронном сдвиге в ходе перегруппировки, которая облегчается с увеличением числа заместителей в ароматическом ядре ⁵.

Полученные *орто*-аллилфенолы **1б-9б**, как было показано ранее ⁶, могут быть использованы при создании композиций с высокой гербицидной и фунгицидной активностью.

Экспериментальная часть

Состав реакционных смесей анализировали методом ГЖХ на хроматографах «Chrom-5» и «Цвет-500М» с пламенно-ионизационным детектором, колонки из нержавеющей стали 1000×5 мм и 3000×5 мм, газ-носитель – азот, гелий. Неподвижные фазы: 1) 5% SE-30 на Inerton N-AW, 2) СКТФВ-803 на хроматоне N-AW-DMCS. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-300» (300.3 и 75.47 МГц соответственно). Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно ТМС как внутреннего стандарта. Расшифровку ЯМР-спектров проводили с помощью программы ACDFull. ИК-спектры записаны на приборах «UR-20» и «Specord M-80» в

тонком слое или вазелиновом масле. Хромато-масс-спектры записывали на приборе «Hewlett Packard» при ионизирующем вращении 70 эВ (температура ионизирующей камеры 270 °С, температура прямого ввода 50–270 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, стеклянный капилляр «Ultra» 50 м×2.5×10⁻⁴ м, расход гелия 3 мл/мин) и на приборе фирмы «Agilent» (газовый хроматограф 6890N и масс-селективный детектор 5973inert). Разделение образца проводили на колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной неподвижной жидкой фазы 0.25 мкм при постоянном давлении газа-носителя (16 psi). Ввод образца осуществлялся автоматическим дозатором фирмы «Agilent» 7683 в режиме с делением потока 1:10. Температура инжектора 250 °С. Программирование температуры термостата колонки осуществлялось с 30 до 60 °С со скоростью 20 °С/мин, далее до 250 °С со скоростью 6 °С/мин. Общее время анализа 47 мин. Для получения масс-спектров соединений использовали электронную ионизацию. Условия детектирования: температура ионного источника 230 °С; квадруполь 150 °С, переходного канала 280 °С; сброс растворителя 0–3 мин; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; детектирование в режиме SCAN по полному ионному току; сканирование масс-спектров – от 45 до 600 а.е.м. Чистоту соединений оценивали по хроматограмме в принятых условиях в режиме сканирования по полному ионному току (TIC).

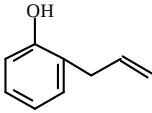
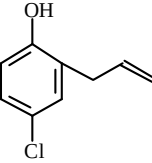
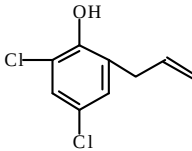
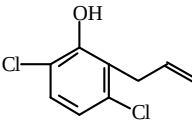
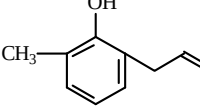
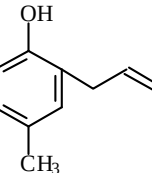
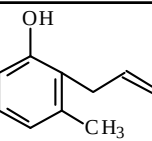
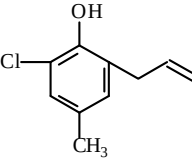
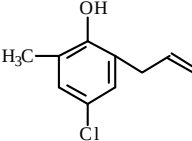
Термическую перегруппировку арилаллиловых эфиров **1a-9a** проводили в двугорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термо-

метром при 180 и 200 °С. В качестве бани использовали сплав Вуда. В реакционную колбу загружали 0.1 моль арилаллилового эфира и кипятили в течение 4–9 ч. Ход реакции контролировали по данным ГЖХ. По окончании реакции продукты перегруппировки перегоняли в вакууме.

Физико-химические свойства *орто*-аллил-фенолов **16-96** (табл. 1) хорошо совпали с литературными данными ⁷. Анализ ИК-спектроскопии *орто*-аллилфенолов **16-96** выявил наличие гидроксильной группы в области 3470-3530 см⁻¹.

Таблица 1

Физико-химические характеристики *орто*-аллилфенолов

Структурная формула	$T_{\text{кип}}$	Выход, %
 16	70–72 °С (2 мм рт. ст.)	95
 26	103–104 °С (5 мм рт. ст.)	98
 36	114 °С (4 мм рт. ст.)	93
 46	110 °С (4 мм рт. ст.)	97
 56	118 °С (12 мм рт. ст.)	98
 66	117–119 °С (18 мм рт. ст.)	96
 76	89–90 °С (4 мм.рт.ст.)	95
 86	99–101 °С (14 мм рт. ст.)	97
 96	108–111 °С (14 мм рт. ст.)	98

Литература

1. Krenske E.H., Burns J.M., McGeary R.P. Claisen rearrangements of benzyl vinyl ethers: theoretical investigation of mechanism, substituent effects, and regioselectivity // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – V.15, №37. – Pp.7887-7893.
2. Berlin A.A., Kablov V.F., Pimerzin A.A., Zlotsky S.S. Key Elements in Polymers for Engineers and Chemists. From Data to Applications. – Toronto New Jersey: Apple Academic Press, 2014. – 433 p.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. – СПб: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
4. Ганиуллина Э.Р., Злотский С.С., Вороненко Б.И., Имашев У.Б. Аллиловые эфиры аллилфенолов // *Баш. хим. ж.* – 2008. – Т.15, №1. – С.120-122.
5. Dyachenko V.D., Baryshev B.N., Nenajdenko V.G. [3,3]-Sigmatropic rearrangements: a variety of methods and recent advances // *Russ. Chem. Rev.* – 2022. – V.91, №8. – RCR5039.
6. Ганиуллина Э.Р., Б.И. Вороненко, В.М. Кузнецов, Р.М. Мазитов, С.С. Злотский, Т.Ф. Дехтярь Гербицидная и биологическая активность *гем*-дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров // *Баш. хим. ж.* – 2008. – Т.15, №3. – С.53-56.
7. Кипер Р.А. Физико-химические свойства веществ. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

References

1. Krenske E.H., Burns J.M., McGeary R.P. [Claisen rearrangements of benzyl vinyl ethers: theoretical investigation of mechanism, substituent effects, and regioselectivity]. *Org. Biomol. Chem.*, 2017, vol.15, no.37, pp.7887-7893.
2. Berlin A.A., Kablov V.F., Pimerzin A.A., Zlotsky S.S. [Key Elements in Polymers for Engineers and Chemists. From Data to Applications]. Toronto New Jersey, Apple Academic Press, 2014, 433 p.
3. *Gorenie, destruktziya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]. Ed. Zaikov G.E. Saint Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2008, 422 p.
4. Ganiullina E.R., Zlotsky S.S., Voronenko B.I., Imashev U.B. *Allilovye efiry allilfenolov* [Allyl ethers of allylphenols]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.1, pp.120-122.
5. Dyachenko V.D., Baryshev B.N., Nenajdenko V.G. [[3,3]-Sigmatropic rearrangements: a variety of methods and recent advances]. *Russ. Chem. Rev.*, 2022, vol.91, no.8, RCR5039.
6. Ganiullina E.R., Voronenko B.I., Kuznetsov V.M., Mazitov R.M., Zlotsky S.S., Dekhtyar' T.F. *Gerbitsidnaya i biologicheskaya aktivnost' gem.-dikhlorsiklopropanov na osnove arilallilovykh efirov* [Herbicidal and biological activity of heme-dichlorocyclopropanes based on arylallyl esters]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2008, vol.15, no.3, pp.53-56.
7. Kiper R.A. *Fiziko-khimicheskiye svoystva veshchestv* [Physico-chemical properties of substances]. Khabarovsk, 2013, 1016 p.