

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО
ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛФОСФИТОМ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА П-
ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА

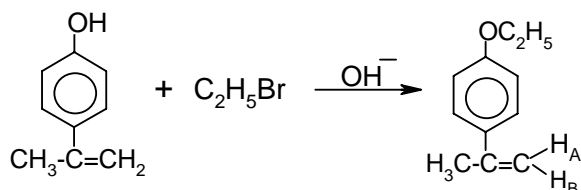
А.М.МАГЕРРАМОВ, Г.М.БАЙРАМОВА, М.А.АГАЕВА, И.Г.МАМЕДОВ,
А.Н.ГУЛИЕВ, Г.М.МЕХТИЕВА

Взаимодействием п-изопропенилфенола с этилбромидом в присутствии щелочи синтезирован этиловый эфир п-изопропенилфенола. Исследована реакция гомолитического присоединения к нему диметилфосфита в присутствии инициатора трет.бутилпербензоата и получен с 78,4%-ным выходом 4-(1-метил-1-диметоксифосфорилэтил)этоксibenзол. Структура последнего установлена методом ЯМР-спектроскопии. Показано, что реакция присоединения протекает по правилу Марковникова.

Как известно, одним из широко используемых методов синтеза фосфорсодержащих органических соединений является реакция гомолитического присоединения диалкилфосфитов к олефиновым углеводородам и их производным по кратным связям в присутствии инициаторов или под действием УФ-облучения [1,2]. Проведенными нами исследованиями [3] было показано, что осуществляя фосфорилирование алкенилфенолов, в частности п-изопропенилфенола диметилфосфитом, можно синтезировать их производные, представляющие собой в основном продукт присоединения по правилу Марковникова.

С целью выявления влияния гидроксильной группы алкенилфенола на протекание вышеуказанной реакции было решено ее блокировать путем перевода в простую эфирную и далее исследовать реакции полученного эфира с диметилфосфитом в присутствии инициатора трет. бутилпербензоата (ТБПБ).

Была проведена реакция п-изопропенилфенола с эквимолярным количеством этилбромидом в присутствии каталитических количеств щелочи по схеме:



Условия реакции: Температура 30-35 °С, продолжительность 10 час. Выход 4-изопропенилэтоксibenзола составил 78,4% (от теорет.). Степень чистоты 99,8% (по данным хроматографического анализа).

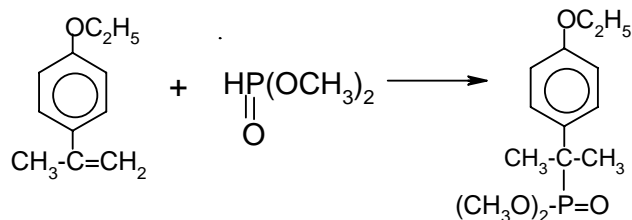
Структура полученного эфира была установлена ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопией.

В ЯМР ^1H -спектре имеются следующие сигналы: при 1,35 м.д. триплет, относящийся к трем протонам метильной группы, находящейся в этильном радикале, при 2,09 м.д. – синглет, относящийся к трем протонам изопропенильной группы, при 3,94 м.д. – квадруплет, относящийся к двум протонам метиленовой группы, находящейся в этильном радикале, сдвиги при 4,90 и 5,22 м.д. – дублет, соответствующий геминальным протонам (H_A и H_B) метиленовой группы, расположенной рядом с кратной связью, при 6,70 и 7,28 м.д. – два дублета, соответствующие четырем протонам ароматического ядра.

В ЯМР ^{13}C -спектре обнаружены: при 14,81 м.д. – углерод метильной группы, находящейся в этильном радикале, при 22,78 м.д. – углерод метильного радикала изопропенильной группы, при 62,98 м.д. – углерод метиленовой группы в этильном радикале, при 110,09 м.д. – углерод метильной группы, расположенной рядом с кратной связью, при 114,81; 128,72; 133,82; 158,01 м.д. – углеродные атомы ароматического ядра, и, наконец, при 142,99 м.д. – резонансные сигналы четвертичного углеродного атома, расположенного рядом с кратной связью.

В условиях, идентичных фосфорилированию п-изопропенилфенола (т-ра 130°С, количество инициатора 0,5% и продолжительности 20 час) была исследована реакция присоединения диметилфосфита к синтезированному эфиру.

Было установлено, что реакция фосфорилирования указанного эфира протекает по схеме:



С образованием с 78,4%-ным выходом 4-(1-метил-1-диметоксифосфорилэтил)этоксibenзола.

Выход же соответствующего продукта присоединения диметилфосфита к п-изопропенилфенолу составляет 96,6%. Образование фосфоната с высоким выходом в этом случае, очевидно, можно объяснить кислым характером п-изопропенилфенола. При блокировке ОН-группы п-изопропенилфенола путем перевода ее в эфирную группу, кислотность подавляется, вследствие чего и выход конечного фосфоната не превышает 78,4%. Это согласуется с имеющимися в научно-технической литературе [4] сведениями, касающимися ускорения реакции гомолитического присоединения диалкилфосфитов к ненасыщенным соединениям, когда в реакционную зону, наряду с инициатором вводится также и небольшое количество органической кислоты (например, уксусной, щавелевой и др.). Полагают [5], что последние ускоряют распад инициатора на свободные радикалы и тем самым положительно влияют на дальнейшее течение гомолитической реакции. А при защите ОН-группы п-изопропенилфенола путем перевода ее в эфирную его кислотность подавляется и вследствие этого выход конечного соединения падает.

Для убедительности были проведены специальные опыты, когда в систему, содержащую этиловый эфир 4-изопропенилфенола, диметилфосфит и инициатор ТБПБ, вводили каталитические количества щавелевой кислоты и проводили реакцию фосфорилирования в идентичных условиях (при температуре 130⁰С и продолжительности 20 час.).

Было выявлено, что введение в реакционную зону щавелевой кислоты увеличивает выход целевого соединения до 98,1%.

Структуры соединений, полученных в присутствии щавелевой кислоты, также исследовались методом ЯМР-спектроскопии.

Сравнение ЯМР ¹Н-спектров, полученного без использования щавелевой кислоты, показало, что они одинаковы по структуре, разница лишь в том, что резонансные сигналы, характерные для протонов ОН-группы несколько смещены в слабое поле и в равной степени интенсивность увеличена.

Таким образом, в результате проведенных всесторонних исследований было установлено, что реакция присоединения диалкилфосфитов к этиловому эфиру 4-изопропенилфенола в присутствии инициатора ТБПБ и каталитических количеств щавелевой кислоты протекают по правилу Марковникова с образованием основного продукта – фосфорсодержащего производного с высоким выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.К.Магдеева, В.И.Масленникова. Гидрофосфорилирование олефинов и циклоолефинов, Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды VII Всесоюзной конференции по химии фосфорорганических соединений. Ленинград, 1982, с.79-86

2. И.К.Коновалова, Л.А.Бурнаева. Реакция Пудовика, изд. Казан. Университета, 1991, 146 с.
3. Э.В.Нифантьев, Р.К.Магдеева, Н.П.Щепетьева. Кислый катализ, 1979, том 50, вып 8, с.17-47
4. А.И.Рахимов. Синтез фосфорорганических соединений. Гомолитические реакции, Москва, 1985 г, 248 с.
5. В.М.Соляков. Изв. АН СССР, сер. хим. , 1976, №7, с.1486-1489

P-İZOPROPENİLFENOLUN ETİL EFİRİNİN DİMETİLFOSFİTLƏ HOMOLİTİK FOSFORLAŞMA REAKSİYASININ TƏDQIQI

A.M.MƏHƏRRƏMOV, Q.M.BAYRAMOVA, M.A.AĞAYEVA, A.N.QULİYEV,
G.M.MƏHDİYEVA

ANNOTASIYA

Qələvi iştirakında p-izopropenilfenolun etilbromidlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində p-izopropenilfenolun etil efiri sintez olunmuşdur.

İnisiyator iştirakında həmin maddəyə dimetilfosfitin homolitik birləşmə reaksiyası tədqiq edilərək 78,4% çıxımla 4-(1-metil-1-dimetoksifosforiletıl) etoksibenzolun NMR-spektroskopiyaya metodu ilə təyin olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmə reaksiyası Morkovnikov qaydası üzrə gedir.

RESERARCH OF REACTION HEMOLYTIC PHOSPHORILATION BY DIMETHYLPHOSPHITE OF ETHYL ETHER OF P-İZOPROPENİLPHENOL

A.M.MAHARRAMOV, Q.M.BAYRAMOVA,
M.A.AĞAYEVA, A.N.QULİYEV, Q.M.MEKHDİYEVA

ABSTRACT

The interaction of p-izopropenylphenol with ethylbromide at the presence of alkali has been synthesized ethyl ether of p-izopropenylphenol. The reacting of homolytic addition to it dimethylphosphate has been investigated at the presence of initiator tert. Butylperbenzoate and has been obtained with the 78,4% exit 4 - (1-methyl-1-dimetoxyphosphorylethyl)ethoxybenzene. The structure of this compound has been established by the NMR-spectroscopy method.

It has been showed, that the reaction proceed by the Markovnikov's rule.