

MEZİTİLENİN 1,2-EPOKSİ-3-XLORPROPANLA ALKİLLƏŞDİRİLMƏSİ VƏ ALINAN MƏHSULLARIN ÇEVRİLMƏSİ

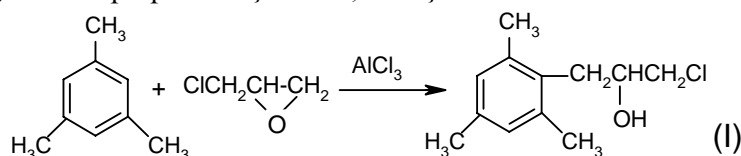
Ə.N.XƏLİLOV, A.M.MƏHƏRRƏMOV, G.Ə.ƏLİYEV,
M.Ə.ALLAHVERDİYEV

Mezitilen $AlCl_3$ iştirakında 1,2-epoksi-3-xlopropanla alkiləşdirilmiş və alınan 1,2-propilenxlorhidrin çevrilmələrə uğradılmış və ilk dəfə 1,3-bis-(2',4',6'-trimetilfenil)-propan birləşməsi alınmışdır.

Aril tərkibli 1,2-propilenxlorhidrinlərin alınmasının ən münasib üsullarından biri aromatik karbohidrogenlərin 1,2-epoksi-3-xlopropan ilə alkiləşdirilməsidir. Aromatik karbohidrogenlərin oksiranlarla Lüis katalizatorları iştirakında alkiləşməsinə dair ədəbiyyat məlumatları monoqrafiyada [1] toplanmışdır. Lakin indiyədək aromatik karbohidrogenlər və 1,2-epoksi-3-xlopropana dair bir neçə iş aparılmışdır [2,3].

Aromatik karbohidrogenlərin quruluşunun, onların 1,2-epoksi-3-xlopropan ilə müxtəlif nisbətində, temperaturun, eləcə də katalizatorun reaksiya məhsullarının çıxımına təsiri sahəsində apardığımız tədqiqatları [4,5] davam etdirərək, oxucuların nəzərinə çatdırılan məqalədə mezitilen ilə 1,2-epoksi-3-xlopropan arasında reaksiya aparılmış və alınan məhsulların quruluşu araşdırılmışdır.

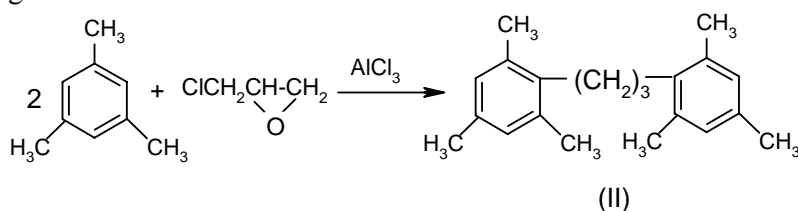
Yeri gəlmişkən, qeyd etmək lazımdır ki, bizə qədər mezitilenin 1,2-epoksi-3-xlopropan ilə reaksiyası $AlCl_3$ iştirakında $0^{\circ}C$ -də aparılmış və qeyd edilmişdir ki, reaksiyadan 90% çıxımla 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanol (I) alınır. Lakin müvafiq metodikanın yenidən işlənilməsi zamanı məlum olmuşdur ki, 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanolun çıxımı 37,5% təşkil edir:



Bizim tərəfimizdən mezitilenin, $AlCl_3$ və 1,2-epoksi-3-xlopropanın bir-birinə çəki nisbəti 1,48 : 1 : 0,5 kimi götürülmüşdür. Bunun üçün mezitilen ilə $AlCl_3$ -ün suspenziyasının üzərinə bir saat ərzində 1,2-epoksi-3-xlopropan əlavə edilir. Məlum ədəbiyyata [2] görə reaksiya $0^{\circ}C$ -də aparılır. Bundan fərqli olaraq, reaksiya qarışığının üzərinə $5-15^{\circ}C$ -də 1,2-epoksi-3-xlopropan əlavə edilmişdir. Sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturunda 20 saat qarışdırılır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya ilə nəzarət edilir. Sonra reaksiya qarışığı

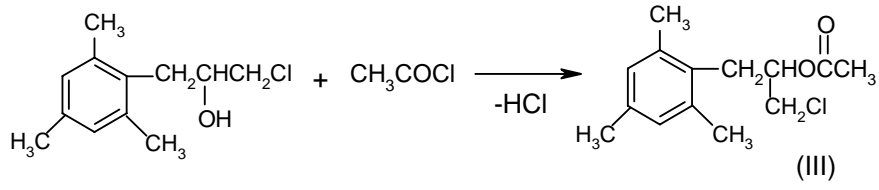
xlorid turşusu ilə parçalandı. Natrium sulfat ilə qurudulduqdan sonra əvvəlcə reaksiyada artıq götürülən mezitilen distillə olunaraq ayrıldı. Nəticədə, 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanol (I) 41% çıxımla alındı. Fiziki-kimyəvi sabitlər: $T_{\text{qay.}}=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1mm); $n_D^{20}=1,5330$; $R_f=0,71$. [Elyuent: heksan-izopropil spirti (3:2)] Ədəbiyyat məlumatlarında [2] $T_{\text{qay.}}=121^{\circ}\text{C}$ (0,5 mm); $n_D^{20}=1,5398$ qiymətlərinə uyğun gəlir.

(I) birləşməindən başqa qalığı distillə etdikdən sonra 2% çıxımla ağ rəngli kristallik (II) birləşməsi də alınır. Qeyd etmək lazımdır ki, müvafiq reaksiya məhsulu kiçik çıxımla alınmasına baxmayaraq, onun əmələgəlmə mexanizminin çözülməsi öz həllini gözləyən mühüm nəzəri problemlərdəndir. Haqqında bəhs olunan reaksiyanı hələlik ümumi şəkildə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

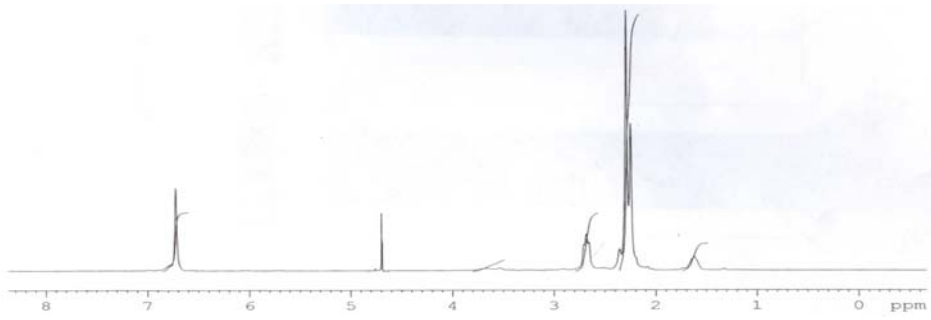


Alınmış 1,3-bis-(2',4',6'-trimetilfenil)-propanın (II) quruluşu İQ və ^1H , ^{13}C NMR spektrləri vasitəsilə təstiq edilmişdir. Maraqlıdır ki, 1,2-propilenxlorhidrinin (I) İQ spektrində 3370-3425 cm^{-1} sahəsində yayılmış halda OH qrupunun xlor ilə əmələ gətirdiyi molekul daxili hidrogen rabitəsinə (OH...Cl) xarakter zolaq müşahidə edildiyi halda, (II) birləşməində qeyd edilən zolaq müşahidə edilmir. Digər tərəfdən, (I) birləşməində C-Cl rabitəsinin valent rəqsləri 735-770 cm^{-1} sahəsində aydınlaşır, 1700-2000 cm^{-1} sahəsində olan intensiv olmayan zolaqlar aromatik nüvədə 1,2,4,6-əvəzlənməni xarakterizə edir.

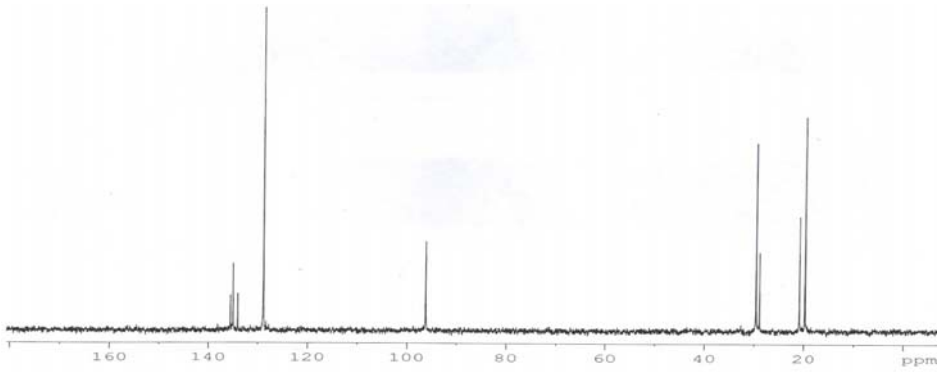
Sintez edilmiş 1,2-propilenxlorhidridində (I) ən qüvvətli sahədə (2.12-2.2 m.h.) aromatik nüvədə olan üç metil qrupunun doqquz hidrogen atomunun siqnalları iki qeyri-simmetrik sinqlet piklər halında müşahidə olunur. Aromatik halqa ilə birləşən metilen qrupunda yerləşən iki protonun siqnalı 2.6-2.7 m.h. sahəsində aşkar olunur, 3.33 m.h. sahəsində CH_2Cl qrupundakı iki protonun dublet siqnalına təsadüf edilir, 3.47 və 3.72 m.h. sahələrində aydınlaşan sinqlet və multiplət siqnallar hidroksil və metil qrupunda yerləşən protonlara uyğun gəlir. Spektrin ən zəif sahəsində (6.69 m.h.) dörd əvəzli aromatik benzol halqasının iki sərbəst protonunun siqnalı sinqlet halında aydınlaşır. (II) birləşməində ^1H NMR spektri (I) birləşməsinin ^1H NMR spektrindən kəskin fərqlənir və aromatik nüvədə olan iki trimetil qrupuna uyğun gələn on səkkiz protonun siqnalı 2.16-2.28 m.h. sahəsində, iki aromatik halqadakı protonların siqnalı isə 6.72 m.h. sahəsində müşahidə olunur, $\text{CH}_2^a\text{CH}_2^b\text{CH}_2^c$ fraqmentində a və c vəziyyətində yerləşən dörd hidrogen protonunun siqnalı triplət halında 2.69 m.h. sahəsində aydınlaşır, b vəziyyətindəki metilen qrupunun iki protonunun multiplət siqnalı isə ən qüvvətli sahədə (1.61 m.h.) aydınlaşır (Şəkil 1-2).



Asetilləşmə reaksiyasının köməyiylə hidroksil qrupunun xarakteri də müəyyənləşdirilmişdir. Məlum ədəbiyyata görə [6], asetilləşmədən sonra əgər metin qrupundakı protonun yerdəyişməsi ($\Delta\delta$) 1,0-1,1 m.h.-dən çox olarsa, bu molekulda ikili karbon atomuna birləşmiş OH qrupunun varlığını göstərir. Bizim apardığımız tədqiqatdan məlum olur ki, yerdəyişmə $\Delta\delta=5.1-3.6=1.5$ m.h. təşkil etdiyinə görə 1,2-xlorhidrin molekulunda OH qrupu ikili karbon atomunda yerləşir. İQ spektrdə 1725 cm^{-1} zolağının olması mürəkkəb efirin quruluşunu bir daha təstiqləyir.



Şəkil 1. 1,3-bis-(2',4',6'-trimetilfenil)-propanın ^1H NMR spektri.



Şəkil 2. 1,3-bis-(2',4',6'-trimetilfenil)-propanın ^{13}C NMR spektri.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Sintez edilmiş birləşmələrin İQ spektri «Specord 76-İR» cihazında maye təbəqədə çəkilmişdir. ^1H , ^{13}C NMR spektrləri isə «Bruker-300» cihazında 300 MHz tezliyində çəkilmişdir. Məlum üzvi maddələrin nazik təbəqəli xromatoqrafiyası «Silufol UV-254» plastinkalarında yerinə yetirilmişdir. Elyuent kimi heksan : izopropil spirti (3:2) sistemindən istifadə edilmişdir.

1) Mezitilenin 1,2-epoksi-3-xlorpropan ilə reaksiyası. 52 q (0.43 mol) mezitilenin 19.3 q (0.14 mol) AlCl_3 ilə suspenziyasının üzərinə 5-15°C-də güclü qarışdırılma şəraitində 26.8 q (0.29 mol) 1,2-epoksi-3-xlorpropan bir saat müddətində damcı-damcı əlavə edilmişdir. Reaksiya otaq temperaturunda kinetik kontrolun müşayiəti ilə 20 saat davam etdirilmişdir. Sonra reaksiya qarışığı HCl-lu su ilə parçalanmış, neytral reaksiya verənədək distillə suyu ilə yuyulmuşdur. Üzvi hissə ayrılıb götürülmüş, bir gün ərzində susuz Na_2SO_4 üzərində qurudulmuşdur. Sonra mezitilenin artığı bu üzvi hissədən distillə edilərək ayrılmış, qalan alkilat isə vakuumun köməyiylə (1mm. c.st.) distilləyə məruz qalmışdır.

Alınmışdır: **a) 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanol (I).** 9.3 q (41%); $R_f=0.89$; $T_{\text{qay.}}=125^\circ\text{C}$ (1mm. c.st.); $n_D^{20}=1.5330$; ^1H NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 2.12 s (3H, CH_3); 2.2 s (6H, 2 CH_3); 2.65 d (2H, CH_2); 3.33 d (2H, CH_2); 3.47 s (1H, OH); 3.72 m (1H, CH); 6.69 s (2H, Ar). ^{13}C NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 20.5; 20.9; 33.5; 49.1; 71.4; 128.9; 131; 135.1; 136.8. İQ spektr (sm^{-1}): 735-770 (C-Cl); 1184 (C-O); 1700-2000 (1,2,4,6-Ar); 3432 (OH).

b) 1,3-bis-(2',4',6'-trimetilfenil)-propan (II). 0.25 q (2%); ; $T_{\text{qay.}}=185^\circ\text{C}$ (1mm. c.st.); $T_{\text{er.}}=114-116^\circ\text{C}$; ^1H NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 1.61 m (2H, CH_2); 2.16 s (6H, 2 CH_3); 2.28 s (12H, 4 CH_3); 2.69 t (4H, 2 CH_2); 6.72 s (4H, Ar). ^{13}C NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 19.8; 20.2; 27.8; 29.9; 128.8; 133.5; 134.9; 135.8. İQ spektr (sm^{-1}): 845 (1,2,3,5-Ar); 1430-1610 (Ar); 2940-2960 (CH_3 , CH_2).

2) 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanolun asetilləşdirilməsi reaksiyası. Kiçik konik kolbada götürülmüş 2 q (0.0094 mol) 1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propanolun üzərinə 0.8 q (0.01 mol) asetil xlorid damcı-damcı əlavə edildi. Reaksiya qarışığı bənövşəyi rəng aldı, qızma müşahidə olundu və intensiv qaz qabarcıqları-HCl qazı çıxdı. Sonra reaksiya qarışığı distillə suyu ilə yuyuldu və H_2SO_4 üzərində quruduldu. Daha sonra alınan məhsul vakuumun köməyiylə distilləyə uğradıldı.

Alınmışdır: **1-(2',4',6'-trimetilfenil)-3-xlor-2-propilasetat (III).** 1.9 q (82.6%); $R_f=0.63$; $T_{\text{qay.}}=112^\circ\text{C}$ (1mm c.st.); $n_D^{20}=1.5095$; ^1H NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 1.89 s (3H, CH_3); 2.17 s (3H, CH_3); 2.18 s (6H, 2 CH_3); 2.87 d (2H, CH_2); 3.51 d (2H, CH_2); 5.13 m (1H, CH); 6.71 s (2H, Ar). ^{13}C NMR spektr [δ , m.h., CCl_4 (D_2O)]: 19.9; 20.07; 20.09; 21.1; 30.17; 44.9; 62.7; 128.7; 130; 136.4; 137.3; 168.8. İQ spektr (sm^{-1}): 1036 (CH-O); 1436 ($\text{H}_3\text{C}>\text{C=O}$); 1616 (Ar).

ƏDƏBİYYAT

1. Малиновский М.С. Оксиси олефинов и их производных . М.: Химия, 1961. 552 с.
2. Садых-заде С.И., Мустафаев К.Н., Курбанов С.Б.//ЖОрХ, 1969, №9, Т.5. 16-40 с.
3. Курбанов С.Б., Тагиев А.Ф., Ашуров Ш.Р., Байрамов // Азерб.Хим.Ж., 1987, №4, с.13-19.
4. Аллахвердиев М.А., Фарзалиев В.М., Мамедов Ч.И.// ХГС. 1985, №10, с. 13-19.
5. Аллахвердиев М.А., Мустафаев К.Н., Фарзалиев В.М. ЖОрХ, 2002, №11, Т.38, С. 16-76.
6. Mathias A., Anal. Chim. Acta, 1964, v.31, №6, p.598.

АЛКИЛИРОВАНИЕ МЕЗИТИЛЕНА 1,2-ЭПОКСИ-3-ХЛОРПРОПАНОМ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

**А.Н.ХАЛИЛОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ,
Г.А.АЛИЕВА, М.А.АЛЛАХВЕРДИЕВ**

АННОТАЦИЯ

Изучена реакция мезитилена с 1,2-эпокси-3-хлорпропаном в присутствии хлористого алюминия и впервые, получено соединение – 1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-пропан.

ALKYLATION OF MESITYLENE BY 1,2- EPOXY-3-CHLOROPROPANE AND TRANSFORMATION OF OBTAINING COMPOUNDS

**A.N.KHALILOV, A.M.MAGERRAMOV,
G.A.ALIEVA, M.A.ALLAHVERDIYEV**

ABSTRACT

It has been investigated the reaction of mesitylene with 1,2- epoxy-3-chloropropane in the presence of aluminium chloride. Alongside with the products synthesized in corresponding with a known technique[2], as a result of the lead researches, for the first time, it is received the compound – 1,3-bis-(2',4',6' -thrimethylphenyl)-propan, having great theoretical meaning.