

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
PIHII (Russia) = 0.234
ESJI (KZ) = 3.860
SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2017 Issue: 05 Volume: 49

Published: 15.05.2017 <http://T-Science.org>

Hasan Godja Khogjayev

PhD in Chemistry, Leading Scientific Researcher,
Azerbaijan State University of Oil and Industry

hasanxocayev45@mail.ru

SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

HALOGENATION OF OLEFINS INVOLVING EPOXIDES AND HALIDES OF AMIDES OF SULFONIC ACIDS-A PATHWAY TO THE SYNTHESIS OF HALOIDS

Abstract: Methods of halogenation of cyclohexen involving glycidol were developed. During the reaction two isomers were formed: 1-(2-halogencyclohexoxy)-2-bromine-3-hydroxypropane(I) and 1-(2-halogencyclohexoxy)-2-hydroxy-3-brominepropane(II). It was found that the compound (I) forms an ethoxy compound, but the (II) compound doesn't. During the reaction of ethoxy compound with hydrogen halide two products were derived that differed by the position of the halogen atom. When the mixture of cyclohexene and glycidol is chlorinated a similar course of reaction is observed which proves that the nature of halogen does not affect the joint halogenation reaction. In connection with the preparation of hard-to-divisible compounds, we have developed a method for the production of chloro-ethers by the reaction of the interaction of chloroamide of sulfonic acids with olefins in the presence of alcohols.

Key words: haloids, glycidol, cyclohexen, epoxy compounds, chloramine-B, bromohydrine.

Language: Russian

Citation: Khogjayev HG (2017) HALOGENATION OF OLEFINS INVOLVING EPOXIDES AND HALIDES OF AMIDES OF SULFONIC ACIDS-A PATHWAY TO THE SYNTHESIS OF HALOIDS. ISJ Theoretical & Applied Science, 05 (49): 48-52.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-05-49-9> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2017.05.49.9>

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ С УЧАСТИЕМ ЭПОКСИДОВ И ГАЛОИДАМИДОВ СУЛЬФОКИСЛОТ – ПУТЬ К СИНТЕЗУ ГАЛОИДЭФИРОВ

Аннотация: Разработаны методы галогенирования циклогексена с участием глицидола. При реакции образуются два изомера: 1-(2-галогенциклогексилокси)-2-бром-3-гидроксипропан (I) и 1-(2-галогенциклогексилокси)-2-гидрокси-3-бромпропан (II). Найдено, что соединение (I) образует этоксисоединение, а соединение (II) - нет. При реакции этоксисоединения с галогенводородом получены два продукта, отличающиеся положением галогена. При хлорировании смеси циклогексена и глицидола наблюдается аналогичное протекание реакции, доказывающее, что природа галогена не влияет на реакцию совместного галогенирования. В связи с получением трудноразделяемых соединений, нами разработан метод получения хлорэфиров реакцией взаимодействия хлорамида сульфокислот с олефинами в присутствии спиртов.

Ключевые слова: галоидэфиры, глицидол, циклогексен, эпоксидные соединения, хлорамин-Б, бромгидрин.

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с широким спектром применения галоидэфиров разработаны разнообразные методы их синтеза. Среди этих методов самым перспективным является сопряженное галоидирование эпоксисоединений и олефинов. Совместное галогенирование олефинов и кислородсодержащих соединений, в зависимости от их строения, приводит к образованию различных 2,2-дигалоидэфиров, которые могут

найти применение в качестве синтонов для синтеза многофункциональных соединений, краун-эфиров и т.д. На основе литературных данных, трехкомпонентная реакция олефинов и кислородсодержащих соединений с галогенами зависит, в основном, от природы олефинов и строения кислородсодержащих соединений: окиси этилена [1-5], оксиклопентадиена [6-8], тетра-гидрофурана [9-11], диоксана [12-13] и др. С целью выяснения влияния заместителей на



Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

реакционную способность олефиновой кратной связи были использованы олефины с галоидальными радикалами [14].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПМР-спектры некоторых синтезированных хлорэфиров регистрировались на спектрофотометре «Tesla-467» с рабочей частотой 90 МГц, ИК-спектры – на приборе «Nicolet 1S-10».

Бромирование смеси циклогексенглицидол (I, II). К смеси 59.2 г глицидола, 16.2 г циклогексена в 200 мл четыреххлористого углерода при перемешивании прибавляли раствор 32 г брома в 50 мл четыреххлористого углерода при температуре 20 °С в течение 30 минут. После окончания реакции отгоняли растворитель, избыток глицидола и образовавшийся дибромциклогексан. После двукратной перегонки собирали фракцию, кипящую при 140-145 °С/ 2 мм рт.ст. (n_D^{20} = 1.5210).

Изучали влияние температуры реакции на выход целевого продукта. Как видно из графика (рис.1), с увеличением температуры повышается выход дигалогенэфира. Максимальный выход - 65 % - достигается при температуре 80 °С.

Полученные соединения, имеющие температуру кипения 140 – 145 °С / 2 мм рт.ст.,

превращали в эпоксипроизводное обработкой спиртовым раствором гидроксида калия по следующей методике: 31.6 г фракции, кипящей при 140 – 145 °С (2 мм растворили в 25 мл метилового спирта, прибавляли раствор 3.3 г гидроксида калия в 10 мл этанола до получения слабощелочной реакции. Затем фильтровали, отгоняли метанол, а остаток перегоняли в вакууме. При этом соединение I переходит в соответствующий эпоксид, а II остается неизменным. Таким образом получено эпокси соединение III.

ГЖХ анализ показывает, что выход соединения III составляет 60 %, а соединения II – около 40 %.

Первая фракция (**соед. III**): $T_{кип.} 90 - 92$ °С/ 2 мм, n_D^{20} 1.5010, d_4^{20} 1.3485. MR_D : найдено 50.411, вычислено 50.03. Найдено, %: С 45.43, Н 6.81, Вг 34.61. $C_9H_{15}O_2Br$. Вычислено, %: С 45.957, Н 6.43, Вг 34.01.

Вторая фракция (**соед. II**): $T_{кип.} 145 - 147$ °С/ 2 мм, n_D^{20} 1.5230, d_4^{20} 1.5590. MR_D : найдено 61.97, вычислено 62.38. Найдено, %: С 34.498, Н 5.6, Вг 51.08. $C_9H_{16}O_2Br_2$. Вычислено, %: С 34.188, Н 5.1, Вг 50.59.

В ИК-спектре (рис.1) в области 3450 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения, соответствующая гидроксильной группе, что доказывает структуру соед. II:

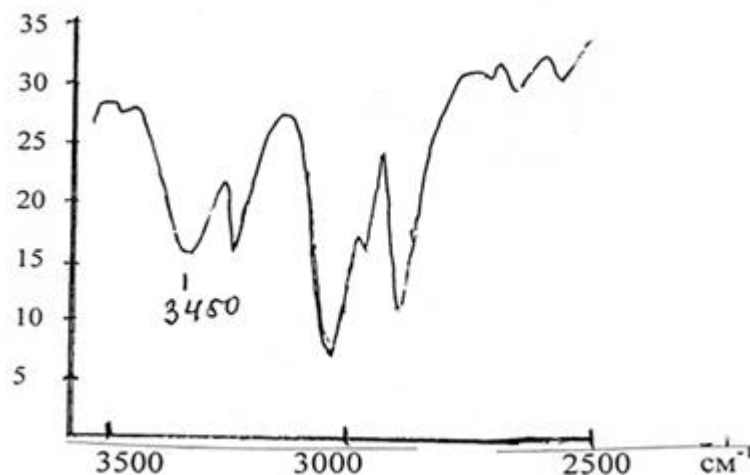


Рисунок 1 - ИК-спектр соединения II.

Взаимодействие соединения III с бромистым водородом. Через смесь 10.5 г соединения III в 20 мл четыреххлористого углерода пропускали сухой газообразный бромистый водород до слабокислой реакции. После окончания экзотермической реакции отгоняли CCl_4 , а остаток перегоняли под вакуумом. Получено 15 г смеси продуктов I и IVc

температурой кипения 144 – 145 °С/ 2 мм рт.ст., n_D^{20} = 1.500, d_4^{20} 1.5700. MR_D : найдено 62.53, вычислено 62.38. Найдено, %: С 34.51, Н 5.7, Вг 50.76. $C_9H_{16}O_2Br_2$. Вычислено, %: С 34.19, Н 5.1, Вг 50.59.

Действие Cl_2 на смесь циклогексенглицидол. К смеси 59.2 г глицидола, 16.4 г

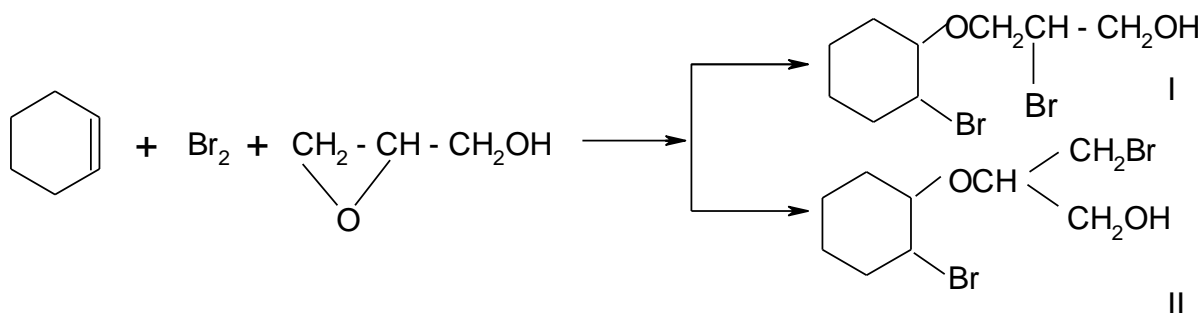
циклогексена и 200 мл CCl_4 пропускали 14.9 г сухого газообразного хлора при температуре -20°C . После отгона растворителей и непрореагировавших компонентов остаток перегоняли под вакуумом, собирая фракцию, кипящую при $90 - 95^\circ\text{C}/2$ мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.4870$. Получено 13.7 г смеси продуктов Va и Vb.

Из фракции с $T_{\text{кип.}} = 90 - 95^\circ\text{C}/2$ мм рт.ст. после обработки щелочью получают две фракции: первая – с $T_{\text{кип.}} = 49 - 51^\circ\text{C}/2$ мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.4420$, $d_4^{20} = 1.0970$ соответствует 1-(2-хлорциклогексилокси)-2,3-эпоксипропану (VI), а вторая фракция с $T_{\text{кип.}} = 96 - 98^\circ\text{C}/2$ мм рт.ст., $n_D^{20} = 1.4885$, $d_4^{20} = 1.2051$ соответствует соединению 2-(2-хлорциклогексилокси)-1-хлор-3-пропанол (Vb).

1-Хлор-2-гидрокси- или алкоксиалкилы (VII, VIII). По общей методике 0.6 моля хлорамина-Б растворяли в смеси 0.5 моля октена и 0.7-0.8 моля соответствующего спирта или воды. При перемешивании прикапывали 53 мл концентрированной HCl с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше $35-40^\circ\text{C}$. По окончании реакции температуру медленно поднимали до $70-80^\circ\text{C}$ и поддерживали ее 2.5 – 3 часа. Охлаждали, добавляли 100 – 150 мл гексана, отфильтровывали, отгоняли растворитель, а остаток перегоняли под вакуумом.

Соединение VII. $T_{\text{кип.}} 126-129/0.5$ мм рт.ст. Выход: 69.4 %. $n_D^{20} = 1.4535$, $d_4^{20} = 0.9875$. Найдено, %: Cl 15.57. Вычислено, %: Cl 15.27.

Соединение VIII. $T_{\text{кип.}} 85 - 87/1$ мм рт.ст. Выход: 71.5 %. $n_D^{20} = 1.4510$, $d_4^{20} = 0.9771$. Найдено, %: Cl 21.91. Вычислено, %: Cl 21.56.



За счет неоднозначного разрыва эпоксидного цикла образуется два изомера: I и II. Температуры кипения соединений I и II очень близки, поэтому смесь соединений обрабатывали при 20°C

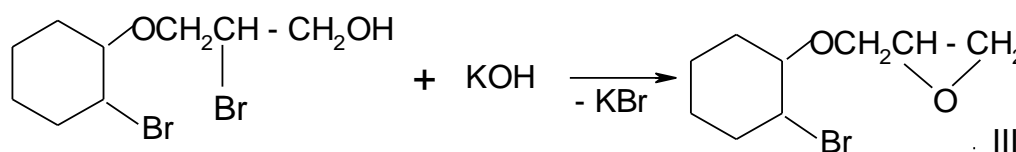
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что направление реакции галогенирования олефинов эпексисоединениями определяется основностью кратной связи, и с ее увеличением растет выход продуктов реакции. При исследовании реакции совместного галогенирования олефинов, содержащих ароматический радикал, (например, аллилбензол), оксирана, окисей циклогексена и тетрагидрофурана установлено, что во всех случаях реакция присоединения и галогена, и окисной группы протекает региоселективно по кратной связи. Установлено, что при сопряженном галоидировании аллилбензола выходы галоидэфиров при переходе от оксиэтилена, оксидциклогексена к тетрагидрофурану уменьшаются. При конкурирующих реакциях следует, что наименьшую реакционную способность проявляют циклические окиси. Легкость разрыва связи $\text{C}-\text{C}$ трехчленных кислородсодержащих циклов связана с их неустойчивостью.

Таким образом, в целом, соблюдается закономерность, характерная для AdE реакций электрофильного присоединения к олефинам.

Установлено, что наличие функциональных групп в молекуле эпексидов заметно влияет на реакцию галогенирования. Нами была исследована реакция галогенирования смеси циклогексена и глицидола:

спиртовым раствором щелочи до слабощелочной среды. Из продукта I было получено эпексисоединение, а соединение II при этой температуре остается без изменений:



Impact Factor:

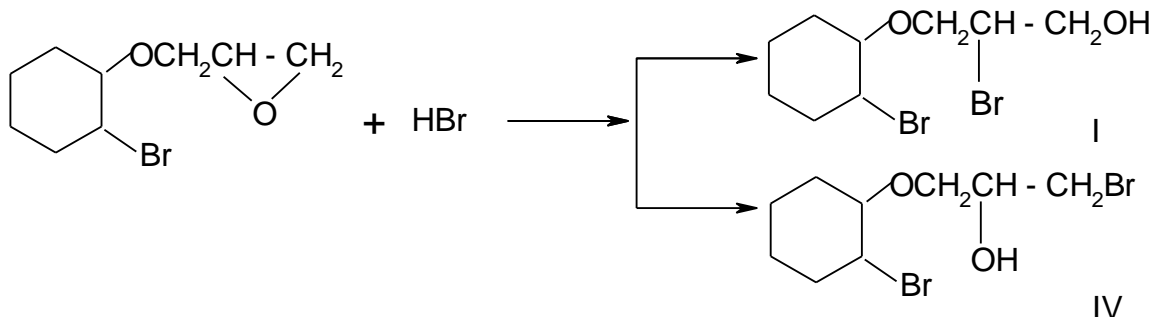
ISRA (India) = 1.344
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.234
ESJI (KZ) = 3.860
SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260

Соединения I и III разделяли вакуумной перегонкой.

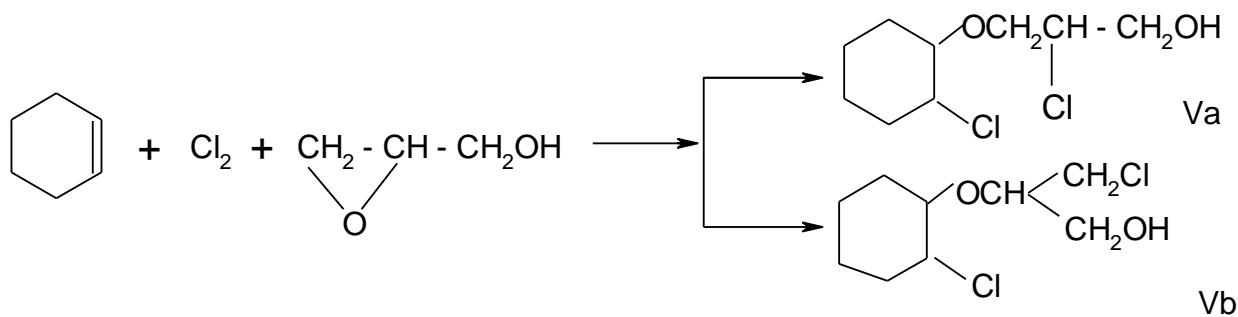
Отсутствие гидроксильной группы в соединении III доказано ИК-спектроскопией и



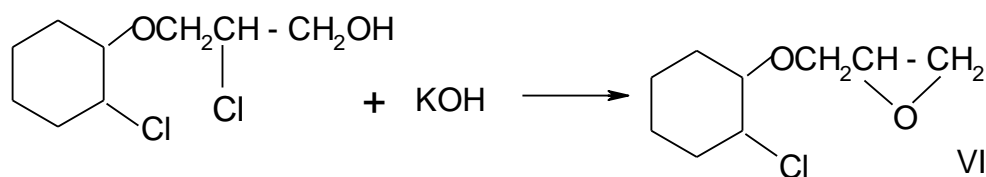
На реакцию глицидола с циклогексеном природа галогена не оказывает действия. Так, при

превращением его в соответствующий бромгидрин действием на него бромистоводородной кислоты. При этом получается приблизительно равная смесь продуктов:

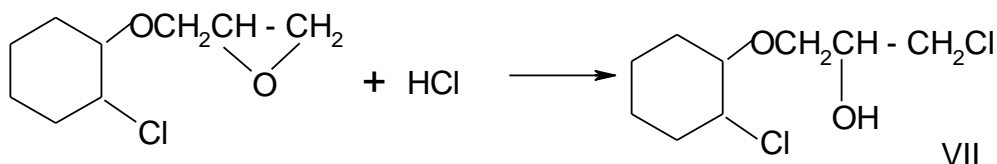
хлорировании реагирующих компонентов также образуются два изомерных продукта:



При обработке полученных смесей соединений Va и Vb щелочью только соединение Va приводит к эпоксисоединению:



Взаимодействием соединения VI с хлористым водородом получен хлоргидрин:



Исследовано влияние температуры среды на реакцию галоидирования циклогексена и глицидола. С повышением температуры увеличивается выход дигалоидэфиров. Таким образом, направление реакции галогенирования

олефинов кислородсодержащими соединениями определяется основностью кратной связи, и с ее увеличением растет выход продуктов. С увеличением длины алкильного радикала в

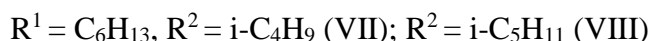
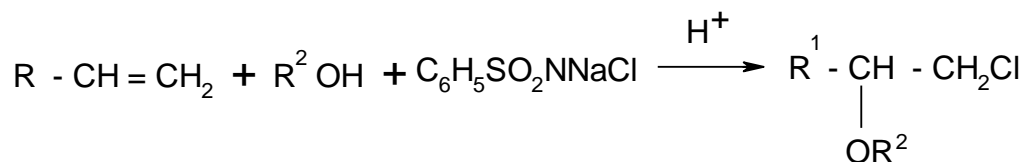
Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.234	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 3.860	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

олефинах уменьшается выход целевых продуктов [17].

С целью получения 2-хлорэфиров нами разработан новый метод, основанный на реакции

монохлорамидов сульфокислот с олефинами в присутствии спиртов или воды:



Заключение

По этому методу можно синтезировать β-хлорэфиры с различными радикалами и использовать их в органическом синтезе.

References:

1. Trofimov NN, Jetlis VS, Razuvaev TN (1966) // Avt. svid. 179765 SSSR. Opubl. B.I., № 6.
2. Peenicar B, Tasevski M, Azman A (1978) // J. Am. Chem. Soc., 100, 3, 743-746.
3. Movsumzade MM, Shabanov AL, Movsumzade SM, Gurbanov NA (1971) // Avt. svid. 316682 SSSR. Opubl. B.I., № 30.
4. Movsumzade MM, Shabanov AL, Movsumzade SM, Gurbanov NA (1972) // ZhOrH, VIII, 2, 412-416.
5. Shabanov AL, Movsumzade MM, Hodzhaev GH, Gurbanov NA (1972) // ZhOrH, VIII, 11, 2285-2288.
6. Movsumzade MM, Hodzhaev GH, Guliev AS (1985) // Doklady AN AzSSR, № 2, 36-39.
7. Movsumzade MM, Shabanov AL, Gurbanov NA (1971) // ZhOrH, VI, 2, 408-412.
8. Hodzhaev GH, Shabanov AL, Movsumzade MM, Gurbanov NA (1976) // Azerb. him. zhurnal, 6, 81-85.
9. Nenitescu CD (1966) Omgia raluka ripan, Bucarest, 403-408.
10. Movsumzade MM, Shabanov AL, Gurbanov NA, Muchadova SS (1972) // ZhOrH, VIII, 10, 2028-2031.
11. Gurbanov NA, Movsumzade RG (2017) // Sbornik statej AzINNeftehim, Baku, 110-114.
12. Dinulescu IG, Avren M, Jijovicu CT (1964) // Chem. And Ind., 7, 840-841/
13. Movsumzade MM, Gurbanov NA, Shabanov AL, Muradova SS (1972) // ZhOrH, VIII, 10, 2031-2035.
14. Movsumzade MM, Shabanov AL, Gurbanov NA (1972) // ZhOrH, VIII, 7, 1546-2550.
15. Hodzhaev GH, Agaev FH, Calikova ZM (1985) // Azerb.him.zhurnal, 2, 55-57.
16. Movsumzade MM, Gurbanov NA, Jeseonu IH (1981) // Azerb.him.zhurnal, 2, 64-67.

