

Реакции *ипсо*-хлорирования каликсаренов в присутствии кислот Льюиса

В.В. Митин*, В.В. Курышева, Е.А. Иванова, П.Е. Прохорова, Ю.Ю. Моржерин

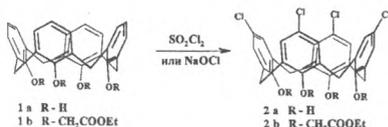
Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург. E-mail: vitiamv@mail.ru

В ходе работы были исследованы реакции *ипсо*-хлорирования каликсаренов при помощи хлористого сульфурила в присутствии кислот Льюиса. Было показано, что для каликсаренов, частично замещенных по нижнему ободу, оптимально подходит реакция с хлористым сульфурилом в присутствии пентахлорида фосфора. В случае же с использованием 6-водного хлорида железа (III) также проходит *ипсо*-хлорирование, но методика требует оптимизации.

Введение

p-Хлорзамещенные каликсарены мало описанные в литературе соединения. В большинстве случаев их получают конденсацией хлорфенолов.¹ В то же время галогенпроизводные являются весьма перспективными интермедиатами для их последующей модификации²⁻⁴. Поэтому интересной задачей является поиск оптимальных путей синтеза

Ранее нашей группой были разработаны два удобных метода прямого хлорирования детрбутилированных каликсаренов хлористым сульфурилом и гипохлоритом натрия.

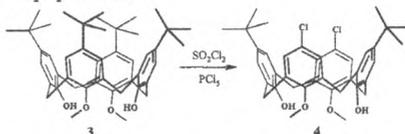


Было показано, что для незамещенных по нижнему ободу соединений наиболее подходит хлорирование хлористым сульфурилом, а для замещенных – гипохлоритом натрия.

Но данные реакции требуют предварительного снятия трет-бутильной группы с исходного каликсарена. Чтобы этого избежать и увеличить общий выход при получении хлоркаликсаренов мы разработали 2 методики *ипсо*-хлорирования.

Результаты и обсуждение

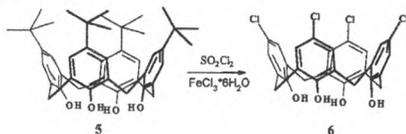
В данной работе мы исследовали реакции *ипсо*-хлорирования каликсаренов. Было показано, что при использовании в качестве исходного вещества незамещенного по нижнему ободу каликсарена 5 реакция не идет, однако в случае каликсарена 3, модифицированного по нижнему ободу двумя метильными группами с выходом 59% образуется дихлорзамещенный продукт *ипсо*-хлорирования 4.



В качестве хлорирующего агента использовали хлористый сульфурил. Реакция проводилась в присутствии пентахлорида фосфора.

Структуру данного соединения доказывали данными ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. На спектре ЯМР наблюдается исчезновение сигналов двух трет-бутильных групп, в то время как по масс-спектру можно судить о наличии двух атомов хлора в молекуле исходя из соотношения пиков M+2, M+4. Данная реакция также протекает и с полностью замещенным по нижнему ободу каликсареном, но при этом образуются полностью *ипсо*-хлорированные производные, поэтому методика требует дальнейшей обработки.

В случае незамещенного по нижнему ободу каликсарена была проведена реакция в присутствии 6-водного хлорида железа (III).



При этом происходит образование хлорзамещенного продукта 6, но в данном случае наблюдается неполное протекание реакции и низкий выход конечного продукта. Методика также требует дальнейшей проработки и оптимизации.

Таким образом в ходе работы было установлено, что для каликсаренов, частично замещенных по нижнему ободу оптимально подходит реакция с хлористым сульфурилом в присутствии пентахлорида фосфора.

В случае в использовании 6-водного хлорида железа (III) также проходит реакция ипсо-хлорирования, но методика требует оптимизации.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре «Bruker» (400 МГц для ^1H) в CDCl_3 , DMSO-D_6 , CCl_4 . внутренний стандарт - ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на хромато-масс-спектрометре модели GCMS-QP2010 Ultra; Фирма «SHIMADZU», Япония Контроль за ходом реакций и чистой синтезированных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» в системах хлороформ, хлористый метилен-этанол 15:1; 2:1.

5,11,17,23-тетра(трет-бутил)-25,27-дигидрокси-26,28-диметоксикаликс[4]арен (3)

К суспензии 3,00 г (4,62 ммоль) трет-бутилкаликс[4]арена 5 в сухом ацетонитриле добавляют 3,83 г (27,74 ммоль) карбоната калия. Через 15 минут добавляют 5,3 мл йодистого метила. Смесь перемешивают при температуре 80°C 8

часов. Неорганику отфильтровывают. Фильтрат упаривают. Кристаллизуют из этанола, охлаждают, отфильтровывают и сушат. Полученный продукт представляет собой твердое белое вещество.

Выход 2,86 г (91,6%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-D}_6 + \text{CCl}_4$, δ , м.д., КССВ (J), Гц): 7.02 (4H, c, 2*2ArOH), 6.97 (4H, c, 2*2ArOMe), 4.21 (4H, d, J=12,7, 1*4ArCH₂), 3.97 (6H, c, 2ArOCH₃), 3.34 (4H, d, J=12,8, 1*4ArCH₂), 1.21 (18H, c, 2Ar-t-Bu), 1.09 (18H, c, 2Ar-t-Bu).

5,17-ди(трет-бутил)-11,23-дихлор-26,28-дигидрокси-25,27-диметоксикаликс[4]арен (4)

К суспензии 0,7 г (1,03 ммоль) трет-бутил-диметоксикаликс[4]арена 3 в сухом четыреххлористом углеводе добавляют 0,83 г (1,03 ммоль) пентахлорида фосфора. Через 10 минут добавляют 0,33 мл хлористого сульфурила. Смесь перемешивают при температуре 50°C 10 часов. Экстрагируют хлороформом. Органический слой упаривают. Кристаллизуют из этанола, охлаждают, отфильтровывают и сушат. Полученный продукт представляет собой твердое вещество бежевого цвета.

Выход 0,54 г (80,6%). Спектр ЯМР ^1H (DCCl_3 , δ , м.д., КССВ (J), Гц): 7.07 (4H, c, 2*2ArOMe), 6.87 (4H, c, 2*2ArOH), 4.27 (4H, d, J=13,2, 1*4ArCH₂), 3.97 (6H, c, 2ArOCH₃), 3.35 (4H, d, J=13,3, 1*4ArCH₂), 1.07 (18H, c, 2Ar-t-Bu).

M/z: 632 (M, 100%), 634 (M+2; 68,4%), 636 (M+4, 16,2%).

Спектр ЯМР ^{13}C (DCCl_3 , δ , м.д.): 157.73, 151.80, 151.77, 148.02, 131.81, 130.35, 128.02, 126.16, 123.65, 63.42, 34.28, 31.54, 31.34.

Библиографический список

1. J. de Mendoza, P. M. Nieto, P. Prados, *Tetrahedron*, **1990**, 46 (2), 671.
2. N. Kuhnert, A. Le-Gresley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 24, 3393.
3. A. Arduini, A. Ponchini, R. Ungaro, *Tetrahedron Let.*, **1990**, 31 (32), 4653.
4. S. Kumar, H.M. Chawla, R. Varadarajan, *Tetrahedron Let.*, **2002**, 43, 7073.