**Шорник, Нина Александровна.**

## Алкенилирование двухатомных фенолов и их метиловых эфиров аллильными галогенидами : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03. - Ленинград, 1984. - 163 с. : ил.

## Заключение диссертациипо теме «Органическая химия», Шорник, Нина Александровна

- 146 -ВЫВОДЫ

1« Изучено алкенилирование двухатомных фенолов и их метиловых эфиров 4-хлор-2~пентеном и хлористым аллилом в протонных и апротонных растворителях. Показано, что состав и соотношение продуктов определяется не только природой растворителя и строением аллильного галогенида, но в значительной мере природой и положением заместителя в ароматическом ядре фенола»

2, Сильные донорные заместители в ядре способствуют протеканию реакции по углеродному центру амбидентного фенолят-аниона, при этом О/С соотношение продуктов аженилирования уменьшается при переходе от электроноакцепторных к электронодонорным заместителям в ряду! Ж>2 > СНд > ОСНд > ОН,

3. Соотношение образующихся продуктов 0- и С-алкенилирова-ния двухатомных фенолов зависит от положения донорного заместителя в ядре фенола, количество эфиров уменьшается в ряду орто-, пара-, мета-замещенных фенолов,

4, Соотношение продуктов эфирного и фенольного характера при алкенилировании двухатомных фенолов и их метиловых эфиров существенно зависит от структуры аллильного звена исходного галогенида. При использовании незамещенного галогенида (хлористый аллил) О/С соотношение значительно выше, чем в случае ^ ,^-ди-замещенного (4-хлор-2-пентен), способного к образованию более стабильного ионного интермедиата и поэтому более склонного к С-алкенилированию.

5. Найдены пути регулирования направления 0- и С-алкенили-рования двухатомных фенолов изменением внутренних (строение аллильного звена, природа и положение донорного заместителя в ароматическом ядре) и внешних (условия реакции) факторов. Прей

- 147 мущественному О-алкенилированию способствует применение незамещенного аллильного галогенида, фенолов с орто-, но не мета-положением гидроксильных груш и апротонных растворителей, таких как ацетонитрил, ДДОФА.

6. Фенолы, имеющие гидроксильные группы в мета-положении, алкенилируются замещенным аллильным галогенидом преимущественно пб углеродному атому амбидентного фенолят-аниона даже в таких апротонных диполярных растворителях как ДОФ и ацетонитрил.

7. Найдены оптимальные условия алкенилирования 5-метил-1,3-дигидроксибензола 4-хлор-2-пентеном и пипериленом, приводящего к аженилфенолам, представляющим интерес для промышленного органического синтеза.

8. На примере , ^-диметилаляилового эфира 3-^ме токсифенола впервые показано, что изменение положения сильного донорного заместителя в ядре исходного фенола (от пара- и орто- в мета-положение) вызывает изменение механизма термической перегруппировки от 3,3 -сигматропного Клайзеновского к ступенчатому межмолекулярному, проходящему по типу электрофильного алкенилирования в ароматическом ряду.

9. Термическая устойчивость с/ , ^/-диметилаллиловых эфиров двухатомных фенолов повышается при замене гидроксильной группы в ароматическом кольце болеё слабым донором - метоксильной группой. т148: