

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.425.1:548.737

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
2-(2-*p*-ТОЛИЛОКСИЭТОКСИ)ЭТИЛХЛОРАЦЕТАТА© 2010 Л.Е. Фосс, Ю.К. Воронина, П.И. Грязнов\*, А.Т. Губайдуллин,  
П.С. Фахретдинов, И.А. Литвинов, Г.В. РомановУчреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН

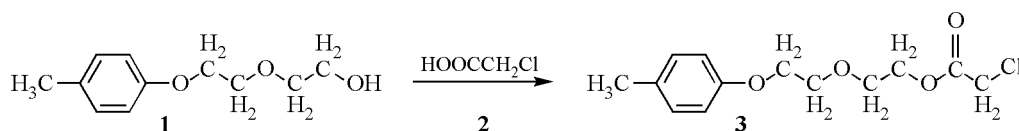
Статья поступила 25 марта 2009 г.

Синтезирован 2-(2-*p*-толилоксиэтоксид)этилхлорацетат и проведено рентгеноструктурное исследование его кристалла.**Ключевые слова:** 2-(2-*p*-толилоксиэтоксид)этилхлорацетат, кристаллическая и молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ.

$\beta$ -(Алкиларилокси)этилхлорацетаты являются присадками к смазочным маслам [1а, б], пластификаторами [1в], исходным сырьем для получения 2Н-1,2-бензизотиазолин-3-он 1,1-диоксидов, которые используются как интермедиаты для синтеза противовоспалительных лекарственных средств [2]. Арилоксиполи(этиленокси)хлорацетаты [3] являются синтонами для N-[алкилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]гетерилоний хлоридов, обладающих бактерицидной, вирусоцидной, фунгицидной активностью и свойствами ингибиторов коррозии [4а] и N-[алкилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]-аммоний и -морфолиний хлоридов — присадок-регуляторов вязкоупругих свойств нефтяных систем [4б] и ингибиторов выпадения из нефти асфальто-смоло-парафиновых отложений [4в].

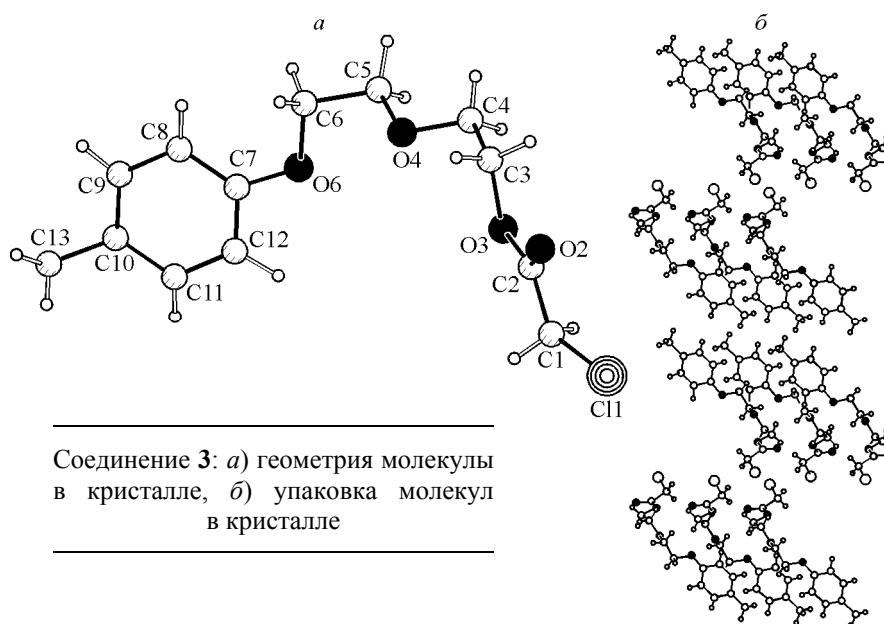
$\beta$ -(Алкиларилокси)этилхлорацетаты были получены конденсацией хлоруксусных кислот и  $\beta$ -оксифенетола в присутствии катализатора — хлорной [1в, 5] или серной кислот [1б]. Ацилирование 2-феноксидэтанол хлорангидридом монохлоруксусной кислоты приводит к 2-феноксидэтилхлорацетату [2]. Арилоксиполи(этиленокси)хлорацетаты [3] синтезированы взаимодействием арилоксиполиэтиленгликолей с хлоруксусной кислотой в присутствии  $H^+$ -формы катионообменной смолы КУ-2-8 в качестве катализатора гетерогенного катализа.

$\beta$ -[ $\beta$ -(Алкилфеноксид)этоксид]этиловые эфиры хлоруксусных кислот до настоящего времени не были описаны. В данной работе представлен метод получения 2-(2-*p*-толилоксиэтоксид)этилхлорацетата (3) взаимодействием 2-(2-*p*-толилоксиэтоксид)этанола (1) с монохлоруксусной кислотой (2) в присутствии катионита КУ-2-8 в качестве катализатора.



Геометрия молекулы 3 в кристалле показана на рисунке а, геометрические параметры имеют стандартные значения. Упаковка молекул в кристалле соединения 3 (см. рисунок б) представляет собой слои, образованные за счет взаимодействий С—Н...О и Н...π (см. таблицу),

\* E-mail: pavelgr@iopc.ru



причем молекулы внутри каждого слоя расположены так, что можно выделить гидрофильную и гидрофобную области в каждом слое. Распределение слоев внутри кристалла организовано таким образом, что гидрофильные и гидрофобные области разделены в пространстве. Как и следовало ожидать, основываясь на литературных данных, бензольное кольцо не вступает во взаимодействие типа НЭП...π. Для ароматической системы бензольного кольца характерны контакты типа Н...π, относящиеся к слабым водородным связям [6, 7], которые и наблюдаются в кристаллах соединения **3**. Данные взаимодействия на сегодняшний день довольно широко изучены и показана их значимость в различных химических и биологических системах [8а—г]. Однако взаимодействия Н...π значительно слабее водородных связей С—Н...О, которые, очевидно, и являются структурообразующими в кристаллах соединения **3**.

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance-600 (600 МГц), ИК спектры — на ИК Фурье спектрометре Vector-22 фирмы Bruker.

**2-(2-*p*-Толилоксиэтокси)этилхлорацетат **3**.** К 3,52 г 2-(2-*p*-толилоксиэтокси)этанола **1** в 7 мл абсолютного толуола добавили 1,77 г монохлоруксусной кислоты **2** в 7 мл толуола и 0,175 г КУ-2-8 в  $\text{H}^+$  форме (5 % от массы спирта **1**) в 10 мл толуола. Азеотропной отгонкой отделили воду, отфильтровали катализатор, отогнали толуол, остаток перегнали и получили 2,85 г (58,3 %) этилхлорацетата **3**,  $T_{\text{кип}}$  190—195 °С (10 мм рт. ст.),  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5125. Ацетат **3** на следующий день закристаллизовался,  $T_{\text{пл}}$  33—34 °С. Найдено, %: С 57,04, Н 6,11, Cl 13,27.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$ . Вычислено, %: С 57,25, Н 6,24, Cl 13,03. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 2,30 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,82 т [2H,  $^3J_{\text{HH}}$  4,9,  $\text{CH}_2\text{COC}(\text{O})$ ]; 3,86 т (2H,  $^3J_{\text{HH}}$  4,9,  $\text{ArOCCCH}_2$ ); 4,08 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ); 4,12 т (2H,  $^3J_{\text{HH}}$  4,9,  $\text{ArOCH}_2$ ); 4,38 т [2H,  $^3J_{\text{HH}}$  4,9,  $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$ ]; 6,83 д (2H,  $^3J_{\text{HH}}$  8,6,

*Параметры взаимодействий С—Н...О и \*С—Н...π в кристалле соединения **3***

Связь	Симметрическое преобразование	Расстояние, Å		Угол, град.
		Н...А	Д...А	Д—Н...А
$\text{C}^1\text{—H}^{12}\dots\text{O}^2$	$x, 3/2-y, -1/2+z$	2,49(2)	3,2798(3)	145(2)
$\text{C}^3\text{—H}^{31}\dots\text{O}^6$	$x, 1/2-y, 1/2+z$	2,49(2)	3,4083(3)	162(2)
$\text{C}^3\text{—H}^{32}\dots\text{O}^3$	$x, 1/2-y, 1/2+z$	2,54(2)	3,3369(3)	139(2)
$\text{C}^{12}\text{—H}^{134}\dots\text{O}^4$	$x, 1/2-y, -1/2+z$	2,52(2)	3,249(3)	129(2)
$*\text{C}^6\text{—H}^{61}\dots\text{Cg}(1)$	$x, 3/2-y, 1/2+z$	Н...Cg 2,74(2)		С—Н...Cg 151(1)

$^{Ar}CH^o$ ); 7,09 д ( $2H$ ,  $^3J_{HH}$  8,6,  $^{Ar}CH^m$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3031 ( $C^{Ar}-H$ ,  $CH_2-Cl$ ); 2876—2953 и 1455 ( $CH_3$  и  $CH_2$ ); 1759 ( $C=O$ ); 1512 (бензольное кольцо); 1245 и 1039—1068 ( $C^{Ar}-O-C^{Alk}$ ); 1134—1179 ( $C^{Alk}-O-C^{Alk}$ ); 820 (два смежных атома водорода бензольного кольца); 703 ( $C-Cl$ ) [9].

Кристаллографические данные соединения **3** при +20 °C: бесцветные призматические кристаллы, брутто-формула  $C_{13}H_{17}ClO_4$ , моноклинные, пространственная группа  $P2_1/c$ ,  $a = 22,31(1)$ ,  $b = 7,396(4)$ ,  $c = 8,394(4)$  Å,  $\beta = 93,448(6)^\circ$ ,  $V = 1382,3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $M = 272,72$ ,  $d_{calc} = 1,31$  г·см<sup>-3</sup>,  $F(000) = 576$ . Интенсивности 3017 независимых отражений, из которых 1788 с  $I \geq 2\sigma(I)$ , измерены на дифрактометре Smart Apex II CCD ( $\lambda MoK_\alpha$ ,  $\omega$ -сканирование,  $\theta < 27,0^\circ$ ).

Учет поглощения проводили по программе SADABS [10],  $\mu$  2,8 см<sup>-1</sup>. Индексация, уточнение параметров ячейки, обработка экспериментального массива проведены по программам APEX2 [11]. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS [12] и уточнена в изотропном, затем в анизотропном приближении. Атомы водорода выявлены из разностных рядов электронной плотности, уточнялись в изотропном приближении. Уточнение структуры проводили по программам SHELXL-97 [12] и WinGX [13]. Окончательные значения факторов расходимости  $R$  0,040,  $wR_2$  0,0835 по 1788 отражениям с  $F^2 \geq 2\sigma(I)$ , число уточняемых параметров 231, добротность 1,018, величины остаточных экстремумов на карте электронной плотности 0,243/−0,244 еА<sup>3</sup>. Рисунки и анализ межмолекулярных контактов получены по программе PLATON [14]. Координаты атомов и их температурные параметры депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных (CCDC 724494).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. а) Кулиев А.М., Зейналова Г.А., Кулиев А.Б. // Автор. свид. СССР 232429, 1969; б) Кулиев А.М., Зейналова Г.А., Кулиев А.Б. и др. // Азербайдж. хим. журн. – 1970. – № 3. – С. 67 – 69; в) Зейналов Б.К., Насиров А.Б., Керимов П.М. и др. // Автор. свид. СССР 273189, 1970.
2. Svoboda J., Palecek J., Dedek V. // Collect. Czechoslovak Chem. Commun. – 1986. – **51**, N 6. – P. 1304 – 1310.
3. Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Угрюмов О.В. и др. // Заявка на патент РФ 98119862, 1998.
4. а) Угрюмов О.В., Варнавская О.А., Хлебников В.Н. и др. // Патент РФ 2220957, 2004; б) Фахретдинов П.С., Мизипов И.Р., Романов Г.В. и др. // Патент РФ 2221777, 2004; в) Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Романов А.Г. // Патент РФ 2322435, 2008.
5. Зейналов Б.К., Насиров А.Б., Керимов П.М., Гаджиев Т.П. // Учен. зап. Азербайдж. ун-та. Сер. хим. наук. – 1972. – № 3. – С. 51 – 53.
6. Tamres M.J. // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – **74**. – P. 3375 – 3378.
7. Babu M.M. // Nucleic Acids Res. – 2003. – **31**. – P. 3345 – 3348.
8. а) Nishio M., Hirota M., Umezawa Y. // The CH/π interaction. Evidence, Nature and Consequences. – New York: Wiley-VCH, 1998; б) Steiner T. // Angew. Chem. – 2002. – **41**. – P. 48 – 76; в) Steiner T., Koellner G. // J. Mol. Biol. – 2001. – **305**. – P. 535 – 557; г) Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. // Angew. Chem. – 2003. – **42**. – P. 1210 – 1250.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. 1965.
10. Sheldrick G.M. // SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonis, 1990—2004.
11. APEX2 (Version 2.1), SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program (Version 7.31A, Bruker Advanced X-ray Solutions, BrukerAXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006.
12. Sheldrick G.M. SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
13. Farrugia L.J. / WinGX 1.64.05 An Integrated System of Windows Programs for The Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 837 – 838.
14. Spek A.L. / PLATON for Windows Version 98. // Acta Crystallogr. – 1990. – **A46**, N 1. – P. 34 – 41.