

СИНТЕЗ α -БРОМ- β , β -ДИАРИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

С. А. ВАРДАНЯН, С. П. БАРСАМЯН и М. М. ТАРВЕРДЯН

Ереванский физический институт

Поступило 19 VIII 1970

Описывается метод синтеза α -бром- β , β -диарилпропионовых кислот избирательным введением ароматических радикалов и новый вид 1,2-миграции ароматических радикалов, происходящей в результате синхронного α -элиминирования бромистого натрия и углекислого газа, с промежуточным образованием неустойчивого карбена.

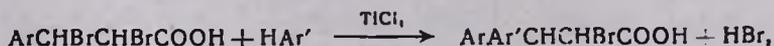
Табл. 4, библиограф. ссылок 11.

В одной из наших работ [1] было показано, что при синтезе 1,1-диарил-2-галоидэтанов в условиях реакции Фриделя-Крафтса в присутствии четыреххлористого титана первичный атом галоида не вступает в реакцию с ароматическими углеводородами при комнатной температуре.

В литературе имеются указания [2, 3, 4] на то, что вторичные и третичные алкилгалогениды, а также первичные, вторичные и третичные спирты при кипячении с $TiCl_4$ алкилируют ароматические углеводороды. Мы не встретили в литературе работ по исследованию взаимодействия дигалоидалканов с ароматическими углеводородами в присутствии слабых катализаторов, в частности $TiCl_4$.

Желая расширить пределы применимости открытого нами превращения 1,2-дигалоид-1-арилэтанов [1], мы исследовали аналогичные превращения α , β -дибром- β -фенилпропионовой кислоты, представляющей собой 1,2-дибром-1-фенилэтан, в котором один из атомов водорода замещен карбоксильной группой.

В качестве ароматических углеводородов нами были взяты бензол и его некоторые гомологи, содержащие электронодонорные группы. В этом случае селективность протекания реакции объясняется пассивностью галоида, стоящего у α -углеродного атома по отношению к карбоксильной группе. Скорость реакции при этом определяется полярностью атома водорода ароматического кольца. С помощью реакции, проведенной согласно схеме

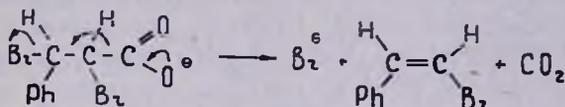


нами синтезированы α -бром- β , β -диарилпропионовые кислоты, представленные в таблице 2. Строение кислот доказано дегидробромированием,

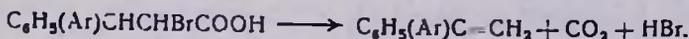
приводящим к образованию известных β-арилкоричных кислот [5] (табл. 3).

Из α-бром-β,β-диарилпропионовых кислот в литературе описана только α-бром-β,β-дифенилпропионовая кислота [6], полученная путем сложного многостадийного синтеза.

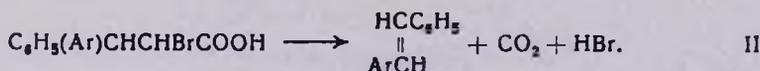
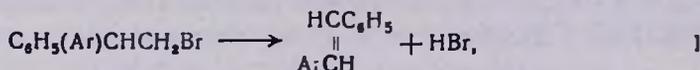
На примере получения β-бромстирола [7].



следовало ожидать образования несимметричных диарилэтиленов согласно уравнению

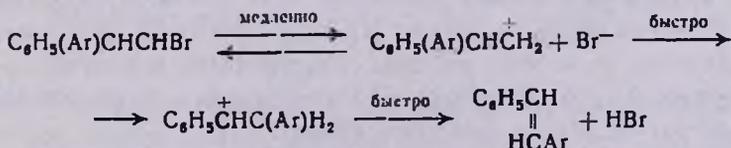


Однако при кипячении α-бром-β,β-диарилпропионовых кислот в 20%-ном растворе углекислого натрия получены не содержащие галогена кристаллические вещества, оказавшиеся соответствующими стильбенами (табл. 4). Строение последних было доказано определением температур плавления смешанных проб образцов, полученных согласно схемам

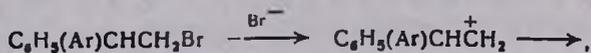


Идентичность образцов стильбенов, полученных различными путями, устанавливалась, кроме обычных методов, определением оцинтилляциионной активности, однозначно указывающей на наличие *транс*-стильбеновой системы сопряженных связей.

Реакция по схеме I протекает при кипячении 1,1-диарил-2-галогидэтанов в высококипящих протонных растворителях (этиленгликоль, диэтиленгликоль). При кипячении же в апротонных растворителях, в частности в фенилциклогексане, стильбены не образуются. Поэтому мы предполагаем, что в данном случае реакция протекает согласно механизму Меервейна-Вагнера:



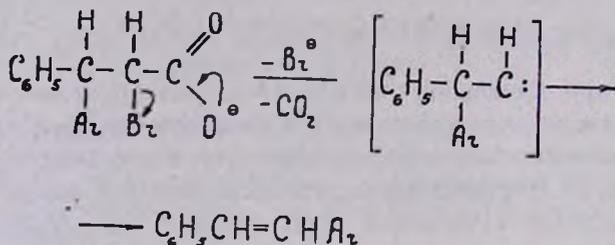
Реакцию по схеме II, на первый взгляд казалось, можно объяснить следующим образом:



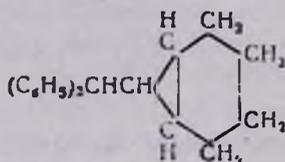
далее по приведенной выше схеме.

Однако кипячение α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот в протонных и апротонных высококипящих растворителях не привело к образованию даже следов стильбенов. Понятно, что механизм образования стильбенов из α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот иной.

В нашем сообщении [1] было высказано следующее предположение о механизме образования стильбенов из соответствующих диарилгалогидпропионовых кислот:



В пользу такого механизма реакции говорит образование предполагаемого неустойчивого, не выделенного в чистом виде соединения



(обладающего приятным запахом терпена) из натриевой соли α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты и циклогексена в этиловом спирте (1:1). Косвенным доказательством образования этого соединения является то обстоятельство, что при кипячении спиртового раствора натриевой соли α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты, в присутствии циклогексена стильбен не образуется, между тем как в отсутствие циклогексена образуется с хорошим выходом *транс*-стильбен.

Следовало проверить, не происходит ли по этому механизму и образование β -бромстирола при кипячении α,β -дибромгидрокориичной кислоты в 20%-ном растворе поташа [7]. При кипячении спиртового раствора натриевой соли этой кислоты, содержащего циклогексен, наряду с β -бромстиролом, образуется еще более неустойчивое соединение, быстро осмоляющееся даже в запаянной ампуле.

Описываемый метод синтеза α -бром- β,β -диарилпропионовых кислот и их изученные превращения могут представить интерес в области тонкого органического синтеза.

Экспериментальная часть

1,2-Дибромгидрокоричная кислота. При бромировании коричной кислоты существующими способами [8—11] нам не удалось получить дибромид гидрокоричной кислоты с указанной в литературе температурой плавления (195, 203—204°). Бромированием же в четыреххлористом углероде при комнатной температуре получается дибромид с т. п. 198°, что свидетельствует о максимальном бромировании исходного вещества.

К 74 г (0,5 моля) коричной кислоты и 500 мл четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании по каплям прибавляется 80 г (0,5 моля) брома, растворенного в 50 мл четыреххлористого углерода. Перемешивание продолжается еще в течение часа, смесь оставляется на ночь и отфильтровывается. Полученный дибромид нагревается в бензоле при 50° около часа для удаления не вступившей в реакцию коричной кислоты. Очищенный таким способом дибромид плавится при 198°.

α-Бром-β,β-диарилпропионовые кислоты. Получаются при взаимодействии дибромиды гидрокоричной кислоты с ароматическими углеводородами в присутствии четыреххлористого титана при комнатной температуре. Во всех случаях в качестве растворителя служит соответствующий ароматический углеводород. Только в случае дифенила в качестве растворителя применяется четыреххлористый углерод. Продолжительность реакции и соотношения реагентов даны в таблице 1.

Таблица 1

Ароматический углеводород	Дибромид гидрокоричной кислоты, моли	TiCl ₄ , моли	Продолжительность реакции, часы
Бензол	0,1	0,15	144
Толуол	0,1	0,20	72
o-Ксилол	0,1	0,20	144
m-Ксилол	0,1	0,20	144
p-Ксилол	0,1	0,20	144
Мезитилен	0,1	0,15	17
Дифенил	0,1	0,20	96
Фенилциклогексан	0,1	0,20	144

Реакционная смесь разлагается ледяной водой, подкисляется соляной кислотой, экстрагируется эфиром. Эфирный раствор промывается несколько раз водой, затем обрабатывается 4%-ным раствором едкого натра. Водный раствор подкисляется соляной кислотой и осажденная α-бром-β,β-диарилпропионовая кислота отфильтровывается и перекристаллизовывается.

После подкисления не все кислоты осаждаются в кристаллическом виде. В случае мезитилена, дифенила и фенилциклогексана образовавшиеся кислоты осаждаются в виде масел, затвердевающих через 1—2 дня. Выходы и физические константы даны в таблице 2.

C₆H₅C(R)HCHBrCOOH

Таблица 2

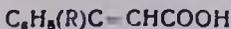
R	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				С		Н		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₆ H ₅	98,0	163 ¹	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₂	58,38 58,10	59,00	3,80 3,56	4,26	—	—
CH ₃ C ₆ H ₄	90,3	220 ²	C ₁₆ H ₁₅ BrO ₂	60,34 60,52	60,18	5,26 5,02	4,70	25,59 25,19	25,00
<i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	88,0	193 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	61,63	61,23	5,20	5,10	24,61	24,16
<i>m</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	58,2	196 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	60,70 61,00	61,23	5,52 5,53	5,10	—	—
<i>p</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	96,0	189 ³	C ₁₇ H ₁₇ BrO ₂	—	—	—	—	24,02 24,39	24,05
(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	20,0	180 ⁴	C ₁₈ H ₁₈ BrO ₂	61,77	62,24	5,62	5,47	—	—
C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	34,1	183 ³	C ₂₁ H ₁₇ BrO ₂	65,96 65,67	66,19	5,03 5,06	4,46	—	—
 C ₆ H ₄	95,5	220 ²	C ₂₁ H ₂₃ BrO ₂	65,43	65,11	6,13	5,94	—	—

¹ Из 50%-ной CH₃COOH; ² из C₂H₅OH; ³ из CH₃COOH; ⁴ из CCl₄.

β-Арилкоричные кислоты. К 0,03 моля α-бром-β,β-диарилпропионовой кислоты прибавляется спиртовой раствор 0,09 моля едкого кали, смесь кипятится в течение 4—5 часов. После охлаждения содержимое колбы разбавляется водой, подкисляется соляной кислотой. Выпавшая β-арилкоричная кислота отфильтровывается и перекристаллизовывается. Выходы и температуры плавления кислот даны в таблице 3.

1,2-Диарил-транс-этилены. К 100 мл 20%-ного раствора углекислого натрия прибавляется 0,01 моля α-бром-β,β-диарилпропионовой кислоты. Смесь нагревается в течение 4 часов, разбавляется водой, фильтруется. Полученные 1,2-диарил-транс-стильбены перекристаллизовываются из этилового спирта. Полученные транс-стильбены идентифицированы определением температур плавления смешанных проб с заведомыми образцами. Выходы даны в таблице 4.

Таблица 3

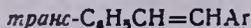


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
C_6H_5	82,0	162 ¹	$C_{15}H_{12}O_2$
$CH_3C_6H_4$	63,4	160 ²	$C_{16}H_{14}O_2$
$C_6H_5C_6H_4$	37,2	241 ³	$C_{21}H_{16}O_2$
 C_6H_4	43,2	188 ⁴	$C_{21}H_{22}O_4$

- ¹ Из CH_3COOH , т. пл. 162° [5];
- ² из CH_3COOH , т. пл. 159° [5];
- ³ из *мзо*- $C_5H_{11}OOCCH_3$ [5];
- ⁴ из C_6H_5OH — петрол. эф. т. пл. 190°

[5].

Таблица 4



Ar	Выход, %	Т. пл., °C
C_6H_5	60,6	124 ¹
$CH_3C_6H_4$	66,1	119 ²
<i>о</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	69,5	78 ³
<i>м</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	54,1	42 ⁴
<i>п</i> - $(CH_3)_2C_6H_3$	49,5	44 ⁵
$(CH_3)_3C_6H_2$	54,6	55 ⁶
$C_6H_5C_6H_4$	44,7	218 ⁷
 C_6H_4	68,6	134 ⁸

По лит. данным: ¹ 124°; ² 119°; ³ 78°, ⁴ 42°, ⁵ 45°, ⁶ 55°, ⁷ 224°, ⁸ 134°.

**α-բրոմ-β,β-դիւրիւղրոդիոնւթթուների սինթեզ
եւ նրանց սի քանի ֆոնարկոմները**

Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Պ. ԲԱՐՍԱՄՅԱՆ Լ Մ. Մ. ԹԱՐՎԵՐԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ա լ մ

Նկարագրվում են մի շարք α-բրոմ-β,β-դիարիլպրոպիոնաթթուներ, որոնք ստացված են սենյակի ջերմաստիճանում $TiCl_4$ ընտրողական կատալիզատորի ներկալուծված արոմատիկ ածխաջրածինների և α,β-դիբրոմ-β-ֆենիլպրոպիոնաթթվի փոխազդմամբ Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայով: Արիլ ռադիկալի դիրքն այդ թթուներում ապացուցված է KOH -ի սպիրտային լուծույթում համապատասխան β-արիլդարչնաթթուների ստացմամբ: Սինթեզված α-բրոմ-β,β-դիարիլպրոպիոնաթթուները Na_2CO_3 -ի 20%⁰-անոց ջրային լուծույթում հուսցնելիս փոխարկվում են համապատասխան ստիբենների:

Վերջինների առաջացումն արոմատիկ ռադիկալների նոր ձևի 1,2-տեղաշարժի հետևանք է և հիմք է տալիս ենթադրելու, որ ածխաթթվական գազի և բրոմի արտազատումը կատարվում է միաժամանակ միևնույն ածխածնից, որի հետևանքով առաջանում է համապատասխան միջանկյալ կարբենը:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варданян, А. Г. Варданян, М. М. Тарвердян, С. П. Хрлякян, Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры, Вып. 5, ч. 1 (материалы V Всесоюз. конф. по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов), Харьков, 1969, стр. 127.
2. P. Mastagll, F. Lambert, Ch. Heritgoyen, C. r., 249, 1764 (1959); [C. A., 54, 9711c (1960)].

3. *N. M. Cullinane, D. M. Leyshow*, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2942.
4. *Г. Л. Стадников, Л. И. Каштанова* *ЖРФХО*, 80, 1117 (1928).
5. *F. Bergmann, M. Weizmann, E. Dimant, J. Patul, J. Szmuskowlchz*, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1612 (1948).
6. *F. P. Kohler, G. Heritage*, *Am. Chem. Journal*, 33, 21 (1911).
7. *E. Grovenstein, D. E. Lee*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2639 (1953).
8. *J. Sudborough, J. Thomas*, *J. Chem. Soc.*, 97, 715, 2450 (1910).
9. *M. Relmer*, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2510 (1942).
10. *R. Herlemont, G. Stern*, *J. Pharm. Chim.*, 29, 447 (1939); [*C. A.*, 34, 3167 (1940)].
11. *A. Michael*, *Ber.* 34, 3664 (1901).