

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

ХИИ. МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕТОПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 В РЯДУ ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛАРИЛКАРБИНОЛОВ. НОВЫЙ
 СИНТЕЗ α, β, β -ТРИХЛОР- и ТРИБРОМСТИРОЛОВ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило I VI 1973

Найдено, что трихлор- и трибромметиларилкарбинолы при дегидратации подвергаются перегруппировке с образованием α, β, β -тригалогенстиролов. Изучено влияние природы дегидратирующих агентов и карбинолов на перегруппировку. Рассмотрен механизм реакции с точки зрения модифицированной ретропинаколиновой перегруппировки.

Табл. 2, библиографические ссылки 14.

Недавно мы нашли, что трихлорметиларилкарбинолы при перегонке над P_2O_5 образуют с высокими выходами α, β, β -трихлорстиролы (ТХС) [1].

Цель настоящей работы—изучение применимости других дегидратирующих агентов в этой реакции и распространение реакции на трибромметиларилкарбинолы. На примере трихлорметилфенилкарбинола показано, что б/в щавелевая кислота и хлористый тионил в присутствии пиридина [2] не дают желаемых результатов: в первом случае возвращается исходный карбинол, во втором получается α, β, β -тетрахлорэтилбензол, дегидрохлорирующийся спиртовой щелочью в ТХС. В случае бисульфата калия образуются продукты пока неустановленной структуры. Хорошие результаты дают фосфорный ангидрид и хлор-окись фосфора. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Дегидратирующее средство	Условия реакции	Выход ТХС, %
P_2O_5	Карбинол : P_2O_5 , 1 : 1,5; медленная перегонка водостр. насосом	83
$POCl_3$	Карбинол : $POCl_3$, 1 : 1,5, нагревание до прекращения выделения HCl	66
$SOCl_2$ в ПУ	Карбинол : $SOCl_2$, 1 : 4, кипячение до прекращения выделения HCl	—*
$H_2C_2O_4$	Карбинол : $H_2C_2O_4$, 1 : 4, нагревание 5 час.	—
$KHSO_4$	Карбинол : $KHSO_4$, 1 : 4, нагревание 4 часа, обработка водой и перегонка	—

* Получен α, β, β -тетрахлорэтилбензол с 88% выходом.

Рядом опытов с P_2O_5 показано, что наилучшие выходы перегруппировки достигаются при молекулярных соотношениях карбинол: P_2O_5 , 1:1,5.

Результаты перегруппировки трихлорметил *пара*-замещенных фенолкарбинолов в одинаковых условиях показывают, что электроакцепторные группы способствуют увеличению выхода ТХС (табл. 2).

Таблица 2

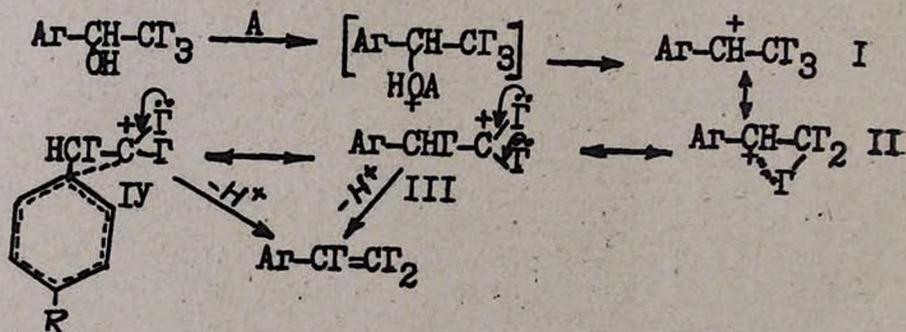
$$n-R-C_6H_4-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CCl_3 \xrightarrow{P_2O_5} n-R-C_6H_4-CCl=CCl_2$$

R	σ -Гаммета	Выход ТХС, %
MeO	-0,268	6
Me	-0,170	72
H	0,000	83
Cl	+0,227	91
NO ₂	+0,778	69

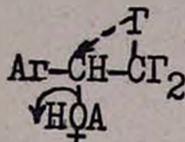
На примере трибромметилфенилкарбинола показана применимость реакции к трибромметиларилкарбинолам, по той же схеме получен α,β,γ -трибромстирол с хорошим выходом.

Структуры полученных соединений подтверждены отсутствием в ИК спектрах области поглощения при 3460 см^{-1} , характерной для неассоциированной ОН-группы, имеющейся в исходных карбинолах, отрицательной реакцией на пробу Фулявара, характерной для $СГ_3$ -группы [3], а также совпадением физико-химических констант с литературными данными [14]. Индивидуальность вещества проверена методом ГЖХ (хроматограф марки ЛХМ-8М, детектор-катарометр, жидкая фаза ПЭГ-4000 и SE-301 в количестве 5% на хромосорбе W, колонка $300 \times 0,5 \text{ см}$, температура колонки $190-205^\circ$, газ-носитель He, 60 мл/мин).

Дегидратационная изомеризация тригалогенметиларилкарбинолов нами рассматривается как модифицированная ретропинаколиновая перегруппировка, протекающая с участием кислотных агентов (А) по схеме.



Дальнейшая судьба карбониевого иона I определяется дестабилизирующим J эффектом $СГ_3$ -группы, а также J и M эффектами заместителей бензольного ядра, в большей или меньшей степени способствующими перегруппировке катиона I или II в относительно стабильный катион III. В стабилизации III, кроме Р электронов атомов галогена, могут участвовать π -электроны ароматического ядра в общепринятой форме катионов фенония IV. Поскольку фенильная группа, тем более с электроакцепторными заместителями, должна дестабилизировать переходное состояние отщепления ОН, возможен альтернативный—синхронный механизм отщепления-перегруппировки:



Этой схемой может быть объяснено благоприятное влияние электроакцепторных групп на перегруппировку. Нет оснований для выбора одной из приведенных схем. По-видимому, механизм может меняться в зависимости от структуры карбинола и условий проведения реакции.

Аналогичную перегруппировку наблюдали Кирман [4] и Пирсе [5] при дегидратации 1,1,1-трихлоризопропанола, однако реакция у них протекала сложнее: продукт перегруппировки—1,1,2-трихлорпропен, был получен лишь с 8—10% выходом наряду с другими продуктами.

Благодаря высоким выходам и легкости эксперимента перегруппировка тригалогенметиларилкарбинолов может быть рекомендована в качестве препаративного метода получения ТХС с заместителями в ядре. Методика очень проста по сравнению с известными [6, 7, 14]. Смесь карбинола и фосфорного ангидрида в мол. соотношениях 1:1,5 медленно перегоняется при 50—60 мм рт. ст. Отдельным опытом показано, что предварительное нагревание смеси или оставление ее до перегонки не влияет на выход.

Экспериментальная часть

Арилтрихлорметилкарбинолы (АТМК). Трихлорметилфенилкарбинол (ТМФК), *n*-метил-ТМФК, *n*-хлор-ТМФК, *n*-метокси-ТМФК получены по [8,9]. Найдено, что ТМФК можно получить с почти количественным выходом при проведении реакции в двойном по сравнению с [8] количестве бензола. К смеси 100 г (0,67 моля) безводного хлорала и 1000 г (12,7 моля) бензола в течение 1,5 час. порциями добавляю 20 г (0,15 моля) $AlCl_3$. На следующий день смесь после промывки водой, 10% раствором соды, онова водой и отгонки бензола перегнана в вакууме. Выход ТМФК 136 г (95%), т. кип. 146—148/17 мм; n_D^{20} 1,5663, при стоянии закристаллизовывается, т. пл. 37° [9].

***n*-Нитро-ТМФК.** Получен по [9].

Трибромфенилкарбинол. К 500 мл абс. эфира и 120 г порошкообразного КОН при -5° и интенсивном перемешивании в течение 2 час. прикапана смесь 212 г (2 моля) свежеперегнанного бензальдегида и 732 г (3,3 моля) бромформа. Через 2 часа на смесь вылиты ледяная вода и 100 г серной кислоты. Органический слой промыт разбавленным раствором соды, непрореагировавшие бензальдегид и бромформ отогнаны. Оставшаяся густая масса после 3-дневного стояния закристаллизовалась. Выход трибромфенилметилкарбинола 390 г (53%); т. пл. 78° (петр. эфир) [11].

Получение ТХС дегидратацией ТМФК.

α, β, β -Трихлорстирол. а) Смесь 20 г ТМФК и 18,8 г фосфорного ангидрида (1:1,5) при нагревании медленно перегонялась из колбы с 15 см дефлегматором по 1 водоструйным насосом до прекращения перегонки. Вторичной перегонкой получено 15,1 г (83%) ТХС; т. кип. 230—231/680 мм; n_D^{20} 1,5838 [12].

б) Смесь 15 г ТМФК и 15 г хлорокиси фосфора (1:1,5) кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (15 час), после чего перегонялась. Выход 9,2 г (66%); т. кип. 228—230/680 мм; n_D^{20} 1,5836.

в) Смесь 20 г ТМФК, 42 г хлористого тионила (1:4) и 0,7 г пиридина кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (20 час). Избыток хлористого тионила отогнан, перегонкой получено 19,8 г (88%) α, β, β -тетрахлорэтилбензола, т. кип. 249—250°/680 мм, n_D^{20} 1,5725. [13]. К 11,2 г спиртового раствора тетрачлорэтинилбензола порциями добавлено 4 г порошкообразного КОН. После 6 час. перемешивания промыто водой и высушено, получено 7 г (73%) ТХС с т. кип. 230—231/680 мм. n_D^{20} 1,5836.

***n*-Метил-ТХС.** Смесь 20 г *n*-метил-ТМФК и 16,8 г пятиокси фосфора (1:1,5) медленно перегонялась в вакууме. Выход *n*-метил-ТХС 14 г (72%), т. кип. 107—109/5 мм; n_D^{20} 1,5750; d_4^{20} 1,3078 [14]. Найдено %: С 48,52; Н 3,47; Cl 48,28. $C_8H_7Cl_3$. Вычислено %: С 48,62; Н 3,16; Cl 48,08.

***n*-Хлор-ТХС.** Аналогично из 27 г *n*-хлор-ТМФК и 15 г P_2O_5 (1:1,0) получено 22 г (91%) *n*-хлор-ТХС; т. кип. 117°/5 мм; n_D^{20} 1,5940; d_4^{20} 1,4717 [14]. Найдено %: С 39,84; Н 2,11; Cl 58,77. $C_8H_4Cl_4$. Вычислено %: С 39,67; Н 1,65; Cl 58,68.

***n*-Метокси-ТХС.** Аналогично из 16 г *n*-метокси-ТМФК и 13 г P_2O_5 получено 0,9 г (6%) *n*-метокси-ТХС; т. кип. 266/680 мм; n_D^{20} 1,5840. Найдено %: С 45,30; Н 3,41; Cl 44,60. $C_9H_7Cl_3O$. Вычислено %: С 45,46; Н 2,95; Cl 44,86

***n*-Нитра-ТХС.** Из 16 г *n*-нитро-ТМФК и 12 г P_2O_5 получено 9,95 г (69%) *n*-нитро-ТХС; т. кип. 175—179/5 мм; т. пл. 49° [14]. Найдено %: С 38,20; Н 1,71; N 5,54; Cl 42,67. $C_8H_4NCl_3O_2$. Вычислено %: С 38,01; Н 1,58; N 5,50; Cl 42,18.

α, β, β -Трибромстирол. Из 20 г трибромфенилметилкарбинола и 12 г P_2O_5 (1:1,5) получено 13,6 г (72%) α, β, β -трибромстирола; т. кип. 136—138/3 мм; n_D^{20} 1,6420; d_4^{20} 2,050 [7]. Найдено %: Вг 70,56. $C_8H_5Br_3$. Вычислено %: Вг 70,38.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIII. ՄՈՂԻՅԻԿԱՑՎԱԾ ՌԵՏՐՈՊԻՆԱԿՈԼԻՆԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄ
ՏՐԻՀԱԼՈՂԵՆՄԵԹԻԼԱՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Գտնված է, որ տրիքլոր- և տրիբրոմմեթիլարիլկարբինոլները դեհիդրատացնելիս ենթարկվում են վերախմբավորման, առաջացնելով α, β, β -տրիհալոգենատիրոլներ:

Ուսումնասիրված է դեհիդրատացնող ազնետների և կարբինոլների բրենոլթի ազդեցութունը այդ ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրված, որ պարա-դիրքում էլեկտրակցեպտոր խմբեր ունեցող տրիքլորմեթիլարիլկարբինոլներից ստացվող տրիքլորատիրոլների հլքը բարձր է:

Ռեակցիայի մեխանիզմը քննարկվում է մոդիֆիկացված ռետրոպինակոլոլինային վերախմբավորման տեսակետից:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XIII. MODIFIED RETROPINACOLINIC REARRANGEMENT OF
TRIHALOMETHYLARYLCARBINOLS

G. M. SHAHNAZARIAN

It has been shown that trichloro- and tribromocarinols undergo rearrangement during dehydration and α, β, β -trihalostyrens are produced. The influence of dehydration agents and the nature of carbinols on the rearrangement has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, М. М. Дангян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 25, 81 (1972).
2. D. C. Kundtger, H. Pledger, L. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. 1, «Мир», М., 1970, стр. 187.
4. A. Kirmann, G. Ostermann, Bull. Soc. chim. France, 15, 168 (1948).
5. O. Pierse, E. Fritsch, D. Smith, J. Org. Chem., 25, 472 (1960).
6. C. Biltz, Lieb. Ann., 296, 270 (1897).
7. C. E. Casmro, E. Gaughan, D. C. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
8. A. Dinesman, C. r., 141, 201 (1905); Zbl., II, 753 (1905).
9. E. Bergmann, D. Ginsburg, J. Am. Chem., Soc., 72, 5012 (1950).
10. Общий практикум по органической химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 492.
11. Bellst., I, 476.
12. Bellst., IX, 450.
13. Bellst., V, 355.
14. А. А. Найдан, А. В. Домбровский, ЖОрХ, 1, 1998 (1965).