

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547+519.27

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XVI. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРИХЛОРМЕТИЛАРИЛКАРБИНОЛОВ  
 ПО ОТНОШЕНИЮ К ПЯТИОКСИ ФОСФОРА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1975

Методом конкурирующих реакций исследована относительная реакционная способность серии трихлорметиларил (фенил, *o*-, *m*- и *p*-толил, *p*-хлорфенил, *p*-нитрофенил)карбинолов по отношению к пятиокиси фосфора в циклогексане при  $78 \pm 1,5^\circ$ . Относительная реакционная способность, определенная в виде факторов парциальной скорости, близка к единице, что указывает на малую чувствительность дегидратационной изомеризации к полярным изменениям в *o*-, *m*- и *p*-положениях бензольного ядра и свидетельствует о слабо выраженном ионном характере переходного состояния.

Табл. 2. библиографические ссылки 6.

Ранее нами было найдено, что трихлор (бром)метиларилкарбинолы под действием пятиокиси или хлорокиси фосфора, а также на промышленных алюмосиликатах подвергаются дегидратационной изомеризации (ДИ) (позднее названной модифицированной ретропинаколиновой перегруппировкой), образуя  $\alpha, \beta, \beta$ -трихлор (бром)стиролы с высокими выходами [1—3]. Было показано также образование карбониевого центра в реакционной смеси арилкарбинол- $P_2O_5$  [4].

В настоящей работе методом конкурирующих реакций (КР) определена относительная реакционная способность трихлорметиларил (фенил, *o*-, *m*- и *p*-толил, *p*-хлорфенил, *p*-нитрофенил)карбинолов (АТМК) по отношению к пятиокиси фосфора в циклогексане при  $78^\circ$ . Относительная реакционная способность замещенных и незамещенного (взятого в качестве стандарта) карбинолов  $\left(\frac{k}{k_0}\right)$  определена в виде факторов парциальной скорости по формуле

$$\frac{k}{k_0} = \frac{[3\text{-ТХС}]}{[\text{ТХС}]} / \frac{[A_0]}{[B_0]} \quad (1)$$

где 3-ТХС и ТХС—концентрации замещенных и незамещенного  $\alpha, \beta, \beta$ -трихлорстиролов,  $A_0$  и  $B_0$ —концентрации исходных карбинолов.



## Экспериментальная часть

Чистота исходных карбинолов, а также накопление ТХС в ходе реакции контролировались методом ГЖХ на приборе ЛХМ-7А, детектор—по теплопроводности. Размеры колонок 3000·4 мм (сталь), наполнение—хромосорб-С, пропитанный силиконовым Е-301 5%. Термостатирование колонок 230°, скорость газа-носителя He 70 мл/мин.

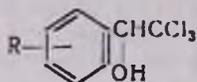
Циклогексан очищен от примеси бензола нитрованием при комнатной температуре смесью азотной и серной кислот [5].

**Трихлорметиларилкарбинолы.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из соответствующего арилбромиды (1 моль) и порошка Mg (1 г-ат) в 120 мл абс. ТГФ, охлажденного до  $-5^\circ$ , в течение 3 час. прибавлена смесь равных объемов хлораля (1 моль) и ТГФ. Реакционная смесь оставлена на ночь, после гидролиза водным раствором хлористого аммония (60 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 140 мл воды) продукт экстрагирован ТГФ, высушен над  $\text{MgSO}_4$  и перегнан под вакуумом. Данные приведены в табл. 2.

Трихлорметил(*п*-нитрофенил)карбинол получен по [6].

Синтезированные карбинолы содержали 97—98% основного вещества (по ГЖХ).

Таблица 2



R	Т. кип., °С/ мм	Т. пл., °С	$n_D^{20}$	Выход, %
H	158/26	37	1,5673	95
<i>о</i> -CH <sub>3</sub>	143—144/27	48	—	30
<i>м</i> -CH <sub>3</sub>	165—167/30	—	1,5621	55
<i>п</i> -CH <sub>3</sub>	136—138/18	—	1,5645	70
<i>п</i> -Cl	181—183/23	—	1,5800	73
<i>п</i> -NO <sub>2</sub>	183—185/2	93	—	72

**Определение реакционной способности АТМК методом КР.** Смесь по 0,02 моля замещенного и незамещенного АТМК, 30 мл циклогексана и 0,01 моля пятиоксида фосфора при интенсивном перемешивании нагревалась 7 час., при этом обеспечивается 5% превращение карбинолов в ТХС. Концентрации ТХС и з-ТХС определены методом ГЖХ по калибровочным кривым зависимости площади пика ( $\text{см}^2$ )—ТХС (г), полученным при помощи растворов ТХС в циклогексане.

## ՄՈՆԵԿՈՒԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIV. ՏՐԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՆՈՍՅՈՐԻ ՊԵՆՏՕՔՍԻԻ ԵՎԱՏՄԱՄ ՑԻԿՈՆՅԵՓՍԱՆՈՒՄ

Ա. Չ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐԻԱՆ

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով ուսումնասիրված է տրիքլորմեթիլարիլֆենիլ, օ-, մ- և պ-տոլիլ, պ-քլորֆենիլ, պ-նիտրոֆենիլ) կարբինոլների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները ֆոսֆորի պենտօքսիդի նկատմամբ ջիկլոհեքսանում  $78 \pm 1,5^{\circ}$  և ցույց է տրված, որ դեհիդրատացիոն իզոմերացման ռեակցիան զգալուն չէ արոմատիկ օղակում բևեռային փոփոխությունների նկատմամբ:

## MOLECULAR REARRANGEMENTS

XVI. REACTIVITY OF TRICHLOROMETHYLARYLCARBINOLS  
RELATIVE TO PHOSPHORUS PENTOXIDE IN CYCLOHEXANE

A. H. GHUKASSIAN and G. M. SHAHNAZARIAN

Reactivity of some trichloromethylarylcarbinols and the influence of substituents in aromatic ring on the rearrangement reaction has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մախնազարյան, Ա. Օ. Գուկասյան, Մ. Թ. Դանգյան, Վ. Շ. Վոսկանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 25, 81 (1972).
2. Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых-химиков, Ереван, 1975, стр. 10.
3. Գ. Մ. Մախնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 27, 677 (1974).
4. Ա. Օ. Գուկասյան, Գ. Մ. Մախնազարյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 28, 505 (1975).
5. R. W. Crowe, Cb. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5406 (1951).
6. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5012 (1950).