

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, *о*-, *м*- и *п*-толил, *п*-хлорфенил, *п*-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 *о*-, *м*- и *п*-положениях бензольного ядра и свидетельствует о слабо выраженном ионном характере переходного состояния.

Табл. 2. библиограф. ссылок 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 α, β -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, *о*-, *м*- и *п*-толил, *п*-хлорфенил, *п*-нитрофенил) карбинолов (АТМК) по отношению к пятиокиси фосфора в циклогексане при 78° . 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

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

где 3-ТХС и ТХС—концентрации замещенных и незамещенного α, β -трихлорстиролов, A_0 и B_0 —концентрации исходных карбинолов.

В ходе эксперимента выбраны условия, обеспечивающие равенство концентраций A_0 и B_0 . Это достигнуто использованием большого избытка исследуемых карбинолов по отношению к P_2O_5 (последний берется в очень малых количествах) и проведением реакции до 5% превращения во избежание существенного изменения концентраций A_0 и B_0 вследствие различия их реакционных способностей. Таким образом, в течение всего опыта $[A_0] \approx [B_0]$ и уравнение (1) получает вид

$$\frac{k}{k_0} = \frac{[3\text{-TХС}]}{[\text{TХС}]}$$

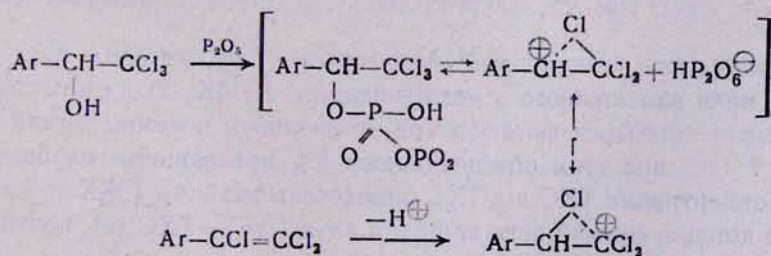
Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1
Относительные скорости реакции ДИ АТМК
с пятиокисью фосфора при $78 \pm 1,5^\circ$ *

Карбинолы	$\frac{k}{k_0}$	σ
<i>o</i> -CH ₃	1,02	—
<i>m</i> -CH ₃	1,01	-0,07
<i>n</i> -CH ₃	1,03	-0,11
<i>n</i> -Cl	1,05	0,20
<i>n</i> -NO ₂	0,907	0,78

* Измерения сделаны относительно фенолтрихлорметилкарбинола.

Как видно из табл. 1, экспериментальное значение $\frac{k}{k_0}$ близко к единице. Это означает, что в целом влияние *o*-, *m*- и *n*-заместителей ароматического ядра на скорость ДИ незначительно, несмотря на большое различие значений σ -Гаммета. На основании этих данных в качестве рабочей может быть предложена схема



согласно которой в начале реакции образуется эфир фосфорной кислоты, превращающийся в неклассический нон карбония, из которого миграцией хлора и выбросом протона получается ТХС.

Исследования по выяснению промежуточных стадий реакции продолжаются.

Экспериментальная часть

Чистота исходных карбинолов, а также накопление ТСХ 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.

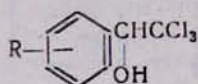
Циклогексан очищен от примеси бензола нитрованием при комнатной температуре смесью азотной и серной кислот [5].

Трихлорметиларилкарбинолы. К реактиву Гриньяра, приготовленному из соответствующего арилбромид (1 моль) и порошка Mg (1 г-ат) в 120 мл абс. ТГФ, охлажденного до -5° , 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 NH_4Cl , 140 мл воды) продукт экстрагирован ТГФ, высушен над MgSO_4 и перегнан под вакуумом. Данные приведены в табл. 2.

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

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

Таблица 2



R	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n_D^{20}	Выход, %
H	158/26	37	1,5673	95
<i>o</i> -CH ₃	143—144/27	48	—	30
<i>m</i> -CH ₃	165—167/30	—	1,5621	55
<i>p</i> -CH ₃	136—138/18	—	1,5645	70
<i>p</i> -Cl	181—183/23	—	1,5800	73
<i>p</i> -NO ₂	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 пятиокси 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 (см^2)—ТХС (г), полученным при помощи растворов ТХС в циклогексане.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIV. ՏՐԻՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՖՈՍՖՈՐԻ ՊԵՆՏՕՔՍԻԴԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ ՑԻԿԼՈՇԵՔՍԱՆՈՒՄ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Դ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

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

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XVI. REACTIVITY OF TRICHLOROMETHYLARYLCARBINOLS
RELATIVE TO PHOSPHORUS PENTOXIDE IN CYCLOHEXANE

A. H. GHUKASSIAN and G. M. SHAHAZARIAN

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