

УДК 534.423.4+547.284.3+547.412.34+547.4112.43

КОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРБРОММЕТАНА С АЦЕТОНОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

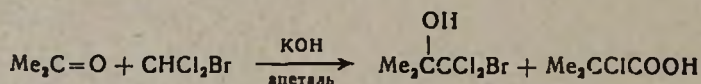
Ереванский государственный университет
 Ленинаканский филиал Ереванского политехнического института им. К. Маркса

. Поступило 19 XII 1977

В литературе имеется много работ, посвященных конденсации хлороформа с карбонильными соединениями и изучению возможности применения продуктов реакции [1—3]. Установлено, что хорошие выходы продуктов конденсации (65—85%) получаются при применении растворителей типа ацеталей в присутствии эквимольного количества порошкообразного КОН при $-1 \div -5^\circ$ [1], под действием амида натрия в эфире [4] и в условиях фазового катализа аммониевым ионом в водно-щелочной среде [6].

В условиях конденсации хлороформа с карбонильными соединениями бромформ дает незначительные выходы продуктов реакции (4—13%) [1,5]. Конденсация же смешанных галоформов, в частности дихлорбромметана, не описана. Между тем, продукты этой реакции представляют интерес в синтезе α -галоидо-, α -окси-, α -аминокислот и других ценных веществ.

В данной работе нами установлено, что в условиях конденсации хлороформа с кетонами ($t \leq -5^\circ$) продукт конденсации дихлорбромметана образуется с очень низким выходом. При этом, кроме карбинола, получается α -хлоризомаксовая кислота.



С целью повышения выхода целевого продукта изучено влияние температуры и растворителя на ход реакции. Результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с понижением температуры реакции выход карбинола увеличивается, а кислоты уменьшается. Однако влияние растворителя на выходы продуктов реакции носит сложный характер. Без растворителя выход карбинола резко падает.

Дихлорбромметан получен нами из бромистого этила и хлороформа.

Таблица

Продукты конденсации ацетона с дихлорбромметаном
в присутствии КОН при мольном соотношении 3,5:1:1,5

Растворитель	Темпера- тура реак- ции, °С	Продукты реакции, %	
		карбинол	кислота
Метиляль	— 5	5,1	5,8
"	—10	7,7	9,6
"	—50	21,0	—
"	—72	42,0	—
Эфир	— 5	4,8	13,2
"	—15	10,0	1,8
"	—50	19,7	4,0
Без р-рителя	—72	9,0	—
Метиляль	— 5	45,0*	—

* Данные конденсации с хлороформом для сравнения.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проводили на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводимости, колонка (сталь) 200×0,3 см, температура колонки 70°, носитель ЕрЛАНС-С_NА_W 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

Хлороформ очищен по [7]. Бромистый этил марки «ч.».

Дихлорбромметан. Смесь 670 г (5,6 моля) хлороформа, 567 г (5,2 моля) бромистого этила, 10 г хлористого алюминия нагревают в колбе, снабженной 1,5 м обратным холодильником, на водяной бане, обеспечивая медленное кипение реакционной смеси до прекращения выделения хлористого этила, собираемого в охлаждаемый льдом приемник. Реакционную смесь трижды промывают водой, сушат над MgSO₄ и фракционируют со 110 см дефлегматором на масляной бане. Выход дихлорбромметана 725 г (85%), т. кип. 85—86°/680 мм, n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 1,9800 [8]. Получается также 65 г (12%) дибромхлорметана, т. кип. 114—115°/680 мм, n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 2,4450 [8]. Чистота по ГЖХ 99,8%.

Конденсация дихлорбромметана с ацетоном. Смесь 72 г (0,44 моля) дихлорбромметана, 87 г (1,5 моля) ацетона и 100 мл метилаля охлаждают до —72°. При перемешивании, поддерживая эту температуру, порциями прибавляют 34 г (0,6 моля) КОН (при обратной последовательности прибавления реагентов выход продуктов реакции резко понижается). Перемешивают при той же температуре выше 30 мин. Затем реакционную смесь нейтрализуют 5% раствором H₂SO₄, маслянистый слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром, эфирные слои прибавляют к маслянистому, сушат над MgSO₄ и перегонкой выделяют 41,5 г (42%) 1,1,1-дихлорбромтретичнобутилового спирта; т. воз-

гонки 78—80°/16 мм, т. пл. 117° (вода). Найдено %: С 22,00, Н 3,5. $C_4H_7BrCl_2O$. Вычислено %: С 21,60, Н 3,25.

При проведении опыта при -5° , кроме 1,1,1-дихлорбромтретично-бутилового спирта (выход 5,1%), получают α -хлоризомасляную кислоту (5,8%), т. кип. 86—88°/5 мм, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 1,1785 [3]. Выходы и данные остальных опытов приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
2. D. G. Kundler, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
3. D. G. Kundler, H. Pledger, J. Am. Chem. Soc., 78, 6098 (1956).
4. Schwyzer, Fabrikation pharmazeutischer and chemischtechnischer Producte, Berlin, 1931, 112.
5. H. G. Vlehe, E. Franchimont, R. Valange, Ber., 96, 426 (1963); N. C. Deno, W. Holland, Th. Schulze, J. Org. Chem., 32, 1496 (1967).
6. A. Marz, R. Tomahogh, Ber., 110, 96 (1977).
7. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I и II, Изд. МГУ, 1961, стр. 69.
8. M. S. Kharash, B. M. Kuderna, W. Urry, J. Org. Chem., 13, 896 (1948).