

СИНТЕЗ ДИХЛОРБРОМ- И ДИБРОМХЛОРМЕТИЛФЕНИЛ-
 КАРБИНОЛОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

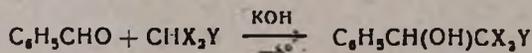
Поступило 18 IX 1979

Установлено, что при конденсации дихлорбром- и дибромхлорметанов с бензальдегидом в основной среде, кроме соответствующих дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолов, образуются ω, ω -дихлор- и ω -бром- ω -хлорацетофеноны, соответственно. Карбинолы очищены обработкой реакционной смеси уксусным ангидридом с последующим кислотным метанолизом выделенных ацетатов.

Библ. ссылок 8.

Тригалометиларилкарбинолы нашли широкое применение как инсектициды (эфиран-99—трихлорметилфенилкарбинол) [1], промышленные полупродукты для синтеза неперсистентных аналогов ДДТ [2], а также в синтезе α, β, β -тригалостиролов (реакцией дегидратационной изомеризации) [3].

Одной из хорошо изученных реакций для синтеза этих карбинолов является конденсация аральдегидов с хлороформом и бромформом [4]. Конденсация же смешанных галоформов (дихлорбром- и дибромхлорметанов) с аральдегидами не изучена. В настоящей работе нами изучена конденсация дихлорбром- и дибромхлорметанов с бензальдегидом при -8° без применения растворителей.

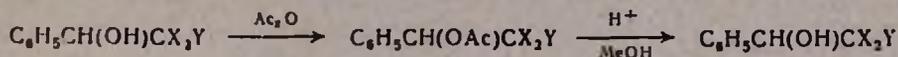


а) X=Cl, Y=Br; б) X=Br, Y=Cl.

Полученные карбинолы, подобно трибромметилфенилкарбинолу [5], легко превращаются в ω, ω -дихлор- и ω -бром- ω -хлорацетофеноны. В ИК спектрах перегнанных карбинолов имеется полоса поглощения при 1675 см^{-1} , характерная для C=O группы. Образование кетонов происходит и при обработке реакционной смеси реагентами основного характера (сода, поташ, пиридин).

Для разделения карбинолов от фенилкетонов использовали химические методы. Так, из реакционной смеси обработкой уксусным ангид-

ридом получены хорошо кристаллизующиеся ацетаты, из которых удалением ацетильных групп выделены карбинолы по схеме



Очищенные карбинолы после 3-дневного стояния на холоду ($-2 \div -3^\circ$) закристаллизовываются

Дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолы подвергнуты масс-спектроскопическому анализу. Обнаружены молекулярные ионы с массой $m/e=268$ (изотопные пики 270, 272 и 274) и $m/e=312$ (314, 316, 318), соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Hitachi Perkin Elmer» R-20B с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно сигнала ГМДС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в зону ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска $140-150^\circ$. ГЖ хроматограммы сняты на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонки 3000×4 мм (сталь), наполнитель хромосорб-Г, пропитанный силнконовым Е-301 4%, термостатирование при $240, 250^\circ$, скорость газа-носителя. (Не) 75 мл/мин. Дихлорбром- и дибромхлорметаны синтезированы по [6].

Конденсация бензальдегида с дихлорбромметаном. В условиях интенсивного перемешивания к смеси 100 г (0,6 моля) дихлорбромметана и 80 г (0,75 моля) бензальдегида при -8° в течение 2 час. по порциям добавляют 33,6 г (0,6 моля) порошкообразного ҚОН. После 30-минутного перемешивания реакционную смесь нейтрализуют ледяной водой, содержащей серную кислоту (29%). Органический слой промывают раствором соды, продукт соединяют с эфирными вытяжками водного слоя и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя и непрореагировавших бензальдегида и дихлорбромметана при $140-145^\circ/7$ мм перегоняют 48 г азеотропной смеси дихлорбромметилфенилкарбинола и ω, ω -дихлорацетофенона с соотношением 3 : 1 (по ГЖХ).

Ацетат дихлорбромметилфенилкарбинола. Смесь продуктов конденсации бензальдегида с дихлорбромметаном и уксусного ангидрида (1 : 10 по объему) кипятят 18 час. После отгонки избытка уксусного ангидрида и уксусной кислоты осаждаются белые кристаллы ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола с т. пл. $101-102^\circ$ (н-гексан). Найдено %: С 38,6; Н 2,9. $C_{10}H_9O_2Cl_2Br$. Вычислено %: С 38,5; Н 2,9. Из маточного раствора при стоянии на холоду ($-2 \div -3^\circ$) выпадают белые кристаллы ω, ω -дихлорацетофенона с т. пл. $20-21^\circ$ [7]. Оазон, т. пл. 151° (спирт) [8].

Кислотный метанолит ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола. Дихлорбромметилфенилкарбинол. К 150 мл метанольного раствора 36 г (0,1 моля) ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола добавляют 15 мл

HCl и нагревают 18 час. После удаления метилацетата и избытка метанола остаток перегоняют и получают 25 г (79,6%) дихлорбромметилфенилкарбинола с т. кип. 150—151,5°/2 мм, n_D^{20} 1,5960. После 3-дневного стояния на холоду (—33÷—5°) кристаллизуется. Т. пл. 40—41°. Масс-спектры: m/e = 268 (270, 272 и 274). В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 3465 $см^{-1}$, (ОН), в ПМР спектре—сигналы относительно ГМДС, δ , м. д.: 7,2 (м, 5, C₆H₅); 4,95 (с, 1, СН) и 6,85 (с, 1, ОН). Чистота по ГЖХ 98%.

Конденсация бензальдегида с дибромхлорметаном. Опыт и обработку ведут аналогично предыдущему. Из 50 г (0,49 моля) бензальдегида, 100 г (0,49 моля) дибромхлорметана и 28 г (0,5 моля) едкого кали выделяют 25 г смеси карбинола и ω -хлор- ω -бромацетофенона, перегоняющейся при 154—160°/5 мм. Соотношение карбинол—кетон, 73 : 27 (по ГЖХ).

Ацетат дибромхлорметилфенилкарбинола. Опыт проведен аналогично предыдущему. Т. пл. ацетата 112—113° (*n*-гексан). Найдено %: С 33,4; Н 2,5. C₁₀H₉O₂ClBr₂. Вычислено %: С 33,6, Н 2,5.

Кислотный метанолит ацетата дибромхлорметилфенилкарбинола. Дибромхлорметилфенилкарбинол. Опыт проведен аналогично предыдущему. Т. пл. дибромхлорметилфенилкарбинола 44—45° (петр. эфир). Масс-спектры: m/e = 312 (314, 316, 318). В ИК спектре имеется полоса поглощения при 3465 $см^{-1}$, (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,3 (м, 5, C₆H₅); 4,95 (с, 1, СН) и 6,80 (с, 1, ОН). Чистота по ГЖХ 97%.

ԴԻԿԼՈՐԲՐՈՄ- ԵՎ ԴԻԲՐՈՄՔԼՈՐՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՇԱԿՆԱԶԱՐԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիքլորբրոմ- և դիբրոմքլորմեթանների և բենզալդեհիդի կոնդենսացիայի արդյունքում բացի դիքլորբրոմ- և դիբրոմքլորմեթիլֆենիլկարբինոլներից առաջանում են նաև համապատասխան ω , ω -դիքլոր- և ω -բրոմ- ω -քլորացետոֆենոնները: Նպատակային կարբինոլները անջատվել են ռեակցիոն խառնուրդից քացախաթթվի անհիդրիդով ացետիլացման և ստացված ացետատների թթվային մեթանոլիզի ճանապարհով:

SYNTHESIS OF DICHLOROBROMO- AND DIBROMOCHLORO-
METHYLPHENYL CARBINOLS AND THEIR ACETATES

A. H. GUKASSIAN and G. M. SHAKHAZARIAN

It has been shown that besides the title compounds the corresponding ω, ω -dichloro- and ω -bromo- ω -chloroaceto-phenones are also formed in the condensation of dichlorobromo- and dibromochloromethanes with benzaldehyde. The carbinols have been isolated from the reaction mixture by way of acetylation with acetic acid anhydride and acidic methanolysis of the acetates thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вредные вещества в промышленности. т. 1, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 402.
2. Н. Н. Мельников, ЖВХО им. Менделеева, 18, 482 (1973).
3. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 29, 26 (1976); Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, ЖПХ, 49, 1398 (1976).
4. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, D. Lavie; J. Am. Chem. Soc., 72, 5021 (1950).
5. Bellst., 5, 293.
6. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, Арм. хим. ж., 31, 708 (1978).
7. Словарь орг. соедин., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 362.
8. Там же, т. III, стр. 412.