ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 534.423.4+547.284.3+547.412.34+547.412.43

КОНДЕНСАЦИЯ ТРИБРОМ-, ДИБРОМХЛОР- И
 БРОМДИХЛОРМЕТАНОВ С АЦЕТОНОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

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

Поступило 29 X 1980

Изучены условия и продукты конденсации трибром-, дибромхлор- и бромдихлорметанов с ацетоном. Установлено, что наряду с основными продуктами—тригалондиметилкарбинолами, образуются α -галондизомасляные кислоты, соотношение которых сильно зависит от температуры и продолжительности реакции.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что в условиях конденсации хлороформа с карбонильными соединениями бромдихлорметан дает незначительные выходы галоэтана, причем едкое кали, являющееся катализатором, полностью расходуется. При -72° конденсация протекает гладко и приводит к галоэтону с 42% выходом. Отметим, что при этой температуре из хлороформа и ацетона хлорэтон образуется с незначительным выходом (5—10%).

В настоящей работе нами изучены факторы, влияющие на выходы галоэтонов. Показано, что в каждом отдельном случае приходится подбирать оптимальную температуру реакции, обеспечивающую приемлемые выходы *гем*-дихлорбром-, дибромхлор- или трибром-*трет*-бутанолов. Так, для конденсации ацетона с дихлорбромметаном она составляет— $32 \div -28^\circ$, с дибромхлорметаном— $40 \div -35^\circ$, с трибромметаном— $50 \div -40^\circ$; выходы карбинолов при этом—58, 76 и 73,5%, соответственно. Они понижаются при использовании плохо измельченного КОН и неочищенных эфира и ацетона.

Следует отметить, что при $-7 \div -40^\circ$ с увеличением выходов карбинолов (кроме хлорэтана) уменьшается количество израсходованного КОН. При проведении конденсации выше -10° катализатор (КОН) полностью расходуется и среда становится кислой, а ниже -30° остается щелочной. Это дает основание предположить, что при повышении темпера-

ИК спектры сняты на приборе ИК-10 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колонка (сталь) $200 \times 0,3$ см, температура колонки 70—140° носитель ЕрЛАНС—С_N—А_W, 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (Не) 40 мл/мин.

Дибромхлор- и дихлорбромметаны получены по [1]. Чистота по данным ГЖХ $\geq 99,5\%$. Эфир и ацетон марки «х.ч.» обрабатывали по [4] и перегоняли на высокоэффективной колонке.

гем-Дибромхлор-трет-бутанол. а) Смесь 28 г порошка КОН и 210 мл абс. эфира охлаждают до -40° и при интенсивном перемешивании прикапывают смесь 87 г (1,5 моля) ацетона и 100 г (0,45 моля) дибромхлорметана с такой скоростью, чтобы температура не превышала -35° . Перемешивают еще 1 ч и при этой же температуре добавляют 350 мл 5% H₂SO₄. Органический слой отделяют от водного, водный экстрагируют эфиром, объединяют с органическим и сушат над сульфатом магния. Удалив эфир, оставшуюся часть перегоняют под уменьшенным давлением. После отгонки непрореагировавшего дибромхлорметана (12 г) получают 86 г (76,4%) *гем-дибромхлор-трет-бутанола*, представляющего собой белые игольчатые кристаллы с т. возгонки 104—106°/5 мм, т. пл. 142° (метанол: вода, 1 : 3). Найдено %: С 18,25; Н 3,01. С₄H₇BrClO. Вычислено %: С 18,01; Н 2,62. ИК спектры, ν , см⁻¹: 765, 805, 1140, 1200, 3100, 3500. ПМР (ГМДС) в СCl₄, δ , м. д.: 1,625 с (CH₂), 2,57 с (ОН).

б) К смеси 170 мл эфира и 22,4 г (0,4 моля) порошка КОН при перемешивании и охлаждении (-12°) по каплям добавляют смесь 70 г (1,2 моля) ацетона и 80 г (0,38 моля) дибромхлорметана с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше -11° . При этой температуре перемешивают ее 1 ч, рН среды становится равным 6. Добавляют 100 мл 5% H₂SO₄, отделяют органический слой от водного, последний экстрагируют эфиром, эфирные экстракты объединяют с органическим слоем, обрабатывают насыщенным раствором поташа, органический слой промывают водой, сушат над сульфатом магния и после перегонки получают 16 г (15,7%) *дибромхлор-трет-бутанола*. Водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и фракционируют. I фракция: 1,5 г, т. кип. 75—79°/25 мм, n_D^{20} 1,4425; II фракция: 2,1 г, т. кип. 94—97°/25 мм, n_D^{20} 1,4648. Обе фракции объединяют, этерифицируют этанолом и перегоняют при 142—148°/680 мм смесь этиловых эфиров α -бром- и α -хлоризомаляных кислот. Методом ГЖХ анализа (сравнение с известными образцами) установлены процентное (60 : 40) и мольное (1,14 : 1) соотношения смеси.

гем-Дихлорбром-трет-бутанол. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 103 г (0,585 моля) дихлорбромметана, 87 г (1,5 моля) ацетона и 28 г КОН в 250 мл эфира при $-32 \div -28^\circ$ получают 75 г (57,8%) *гем-дихлорбром-трет-бутанола* с т. пл. 121° ((спирт—вода, 1 : 3). ИК

спектры, ν , см^{-1} : 798, 838, 1178, 1217, 3100, 3500. ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. δ : 1,57 с (2CH_3), 2,57 с (ОН).

Без предварительной очистки ацетона и эфира получают 63 г (50%) карбинола.

Бромэтон. Смесь 28 г (0,5 моля) КОН и 200 мл эфира охлаждают до -50° и при интенсивном перемешивании прикапывают смесь 111 г (0,44 моля) бромформа и 87 г (1,5 моля) ацетона с такой скоростью, чтобы температура не превышала -40° , затем при этой температуре перемешивают еще 1 ч и прибавляют 250 мл 5% серной кислоты. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим. Выход бромэтона 100 г (73%), т. пл. 170° (спирт—вода, 1 : 1) [5].

ՏՐԻԲՐՈՄ-, ԴԻԲՐՈՄՔԼՈՐ- և ԲՐՈՄԴԻՔԼՈՐՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ԱՅՆՏՈՆԻ ՀԵՏ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Վ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տրիբրոմ-, դիբրոմքլոր- և բրոմդիքլորմեթանների ացետոնի հետ կոնդենսման արգասիքներն ու պայմանները, Հաստատված է, որ տրիհալոմեթիլկարբինոլներից բացի ստացվում են նաև α -հալոդիկարբոնաթթուներ, որոնց հարաբերությունը խիստ կերպով կախված է ռեակցիայի ջերմաստիճանից և տևողությունից:

CONDENSATION OF TRIBROMO, DIBROMOCHLORO AND BROMODICHLOROMETHANES WITH ACETONE

G. M. SHAKHNAZARIAN and M. V. NAZARIAN

The products of condensation, as well as reaction conditions of tri-bromo, dibromchloro, and bromodichloroethanes with acetone have been investigated. It has been confirmed that α -halogenocarbonic acids are also formed together with the main products which have been identified as trihalocarbinoles. The ratio of these compounds depends on the reaction time and temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, Арм. хим. ж., 31, 708 (1978).
2. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
3. A. Merz, R. Tomahogh, Chem. Ber., 110, 96 (1977).
4. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I, II, Изд. МГУ, 1961, стр. 58, 65.
5. Ch. Welzmann, E. Bergmann, M. Sutzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).