

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ (ХЛОР, БРОМ) ГЕКСАГАЛОГЕНИЗОПРОПАНОЛОВ И ИХ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

А. О. ГУКАСЯН, Н. Т. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН и А. А. АВЕТИСЯН

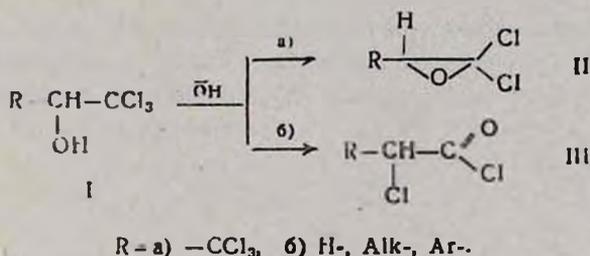
Ереванский государственный университет

Поступило 12 III 1991

Разработаны оптимальные условия для синтеза ряда гексагалогенизопропанолов и изучено их дегидрогалогенирование. Показано, что ввод атомов брома в молекулу гексагалогенизопропанола значительно облегчает акт дегидрогалогенирования, тем самым повышая выходы соответствующих гем-дигалогенэпоксидов.

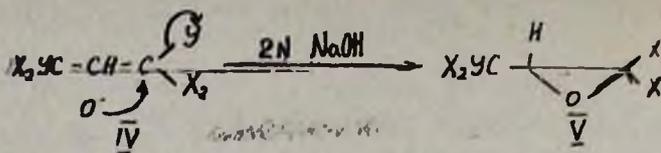
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Гем-дихлорэпоксид—один из малоизученных классов органических соединений. Ввод гемипальных атомов сильно увеличивает напряжение трехчленного гетероцикла, что приводит к перегруппировке в хлорангидриды α -хлоркарбоновых кислот уже при низких температурах. Этим объясняются неудачные попытки синтеза гем-дихлорэпоксидов окислением гем-дихлорвиниловых соединений по Прилежаеву [1]. Дегидрохлорирование (α -трихлорметил)карбинолов I в основной среде дает положительный результат лишь в случае бис-трихлорметилкарбинола [2], в остальных же случаях гем-дихлорэпоксиды II перегруппировываются в α -хлоркарбонильные соединения III.



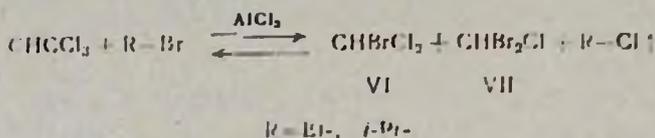
Стабильность 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида II, по-видимому, можно объяснить приблизительно равным—J эффектом двух атомов хлора и трихлорметильной группы на эпоксидное кольцо. Такое предположение подтверждается и стабильностью тетрачлорэтиленоксида, склонность которого к перегруппировке наблюдается при температурах 65° и выше [3].

Дегидрохлорирование бис-трихлорметилкарбинола протекает с низким (28%) выходом [2]. Исходя из факта, что дегидрохлорирование I в основной среде протекает через промежуточный алкоксидион IV по внутримолекулярному $\text{S}_{\text{N}}2'$ механизму, становится очевидным, что замена нуклеофуга хлора на менее основной бром должен облегчить дегидрогалогенирование.



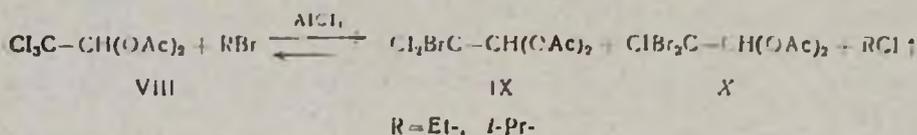
С целью решения этой задачи нами синтезировали ряд гексагалогенизопропанолов, содержащих атомы брома. Синтез осуществлен по нескольким направлениям.

Установлено, что для синтеза моно- и дибромхлорметанов из хлороформа поставщиками атомов брома могут служить алкилбромиды нормального и изо-строения, хлориды которых либо низкокипящие соединения, либо находятся в газовой фазе.

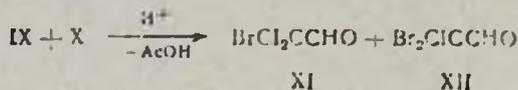


Самопроизвольное удаление газообразного хлористого этила или низкокипящего хлористого пропила (т.кип. 31°) смещает равновесие в сторону смешанных галоформов.

Метод с успехом распространяется и на хлораль.

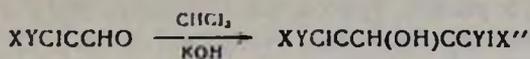


Легкое кислотно-катализируемое удаление ацетоксильных групп делает способ получения бромхлорала XI и хлорбромала XII предпочтительнее известного способа бромирования дихлорацеталей [4].



Интересно, что в случае использования этилбромида в качестве источника атомов брома соединения XI и XII получаются в соотношении выходов почти 1:1 (30 и 25%, соответственно), между тем в случае изо-пропилбромида основным продуктом реакции является соединение XI (XI—51%, XII—21%).

Синтезированные альдегиды в присутствии сухого КОН без растворителя конденсируются с хлороформом с образованием соответствующих гексагалогенизопропанолов XIVa—в с выходами от 26 до 48% (табл. 1).



XIIIa-в

XI а в

а) X = Y = Cl

а) X = Y = X' = Y' = Cl

б) X = Br, Y = Cl

б) X = Br, Y = Y' = X' = Cl

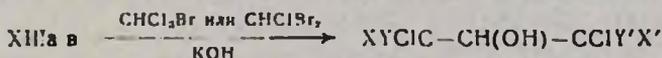
в) X = Y = Br

в) X = Y = Br, X' = Y' = Cl

Следует отметить, что в аналогичных условиях хлораль образует бис-трихлорметилкарбинол XIVa с выходом 48%, в то время как известным в литературе способом тот же карбинол получают всего с 20% выходом [2].

Трихлорметилирование хлоралья трихлоруксусной кислотой в среде ДМСО приводит к повышению выхода карбинола XIVa до 55%, однако с практической точки зрения метод уступает вышеописанному из-за трудности выделения целевого продукта из реакционной смеси.

Нами установлено, что в реакции конденсации тригалогенацетальдегидов со смешанными (хлор,бром) галогенметанами выходы соответствующих гексагалогенизопропанолов XIVг—ж достигают 86% (табл. 1), что, по-видимому, можно объяснить легкостью образования тригалоген-метил-аниона вследствие высокой подвижности атома водорода в молекуле галогенметана.



X IVг ж

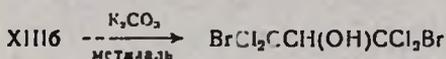
г) X = Br, Y = Y' = X' = Cl

д) X = X' = Br, Y = Y' = Cl

е) X = Y = X' = Br, Y' = Cl

ж) X = Y = X' = Y' = Br

Бромхлораль XIIIб по методу, аналогично описаному в работе [2], в присутствии сухого поташа в среде метилала подвергается диспропорционированию при комнатной температуре с образованием 1,1,3,3,3-тетрахлор-1,3-дибромизопропанола (XIVз (табл. 1).

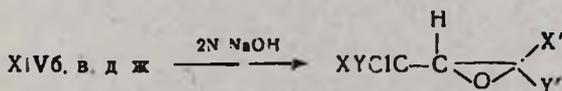


XIVз

Выход продукта XIVз при этом в отличие от [2] достигает 45%.

В ИК спектрах соединений XIVa—з наблюдается широкая полоса поглощения в области 3500—3400 см⁻¹, характерная ОН-группе, в спектрах ПМР проявляются сигналы протона ОН-группы в области 5,2—5,4 м. д. и протона СН-группы в области 3,3—3,4 м.д.

Синтезированные гексагалогенизопропанола XIVб, в, д, ж подвергнуты дегидрогалогенированию 2N NaOH с образованием соответствующих пентагалогенпропиленоксидов XVб, в, д, ж (табл. 2).



XVб в, д, ж

б) X = Y = X' = Y' = Cl

в) X = Y = Cl, X' = Br, Y' = Cl

д) X = Br, Y = X' = Y' = Cl

ж) X = Y = Br, X' = Cl, Y' = Br

Показано, что замена нуклеофуга хлора на бром в молекуле гексагалогенизопропанола XIV, как и предполагалось, значительно облегчает акт дегидрогалогенирования, и выходы гем-дигалогенэпоксидов увеличиваются до 96% (табл.2).

В ИК спектрах соединений XVб, в, д, ж исчезает полоса поглощения в области $3500-3400\text{см}^{-1}$, а в спектрах ПМР проявляется сигнал протона СН-группы в области 3,6 м. д...

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны оптимальные условия для синтеза ряда гексагалогенизопропанолов и соответствующих гем-дигалогенэпоксидов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в тонком слое или в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi Perkin Elmer R20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ГМДС, растворитель—тетрахлоруглерод.

Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—ацетон-гексан, 3:7 и 4:6, проявитель—пары йода.

Бромхлороформ VI и хлорбромформ VII. К смеси 77,5 г (0,66 моля + 5% избытка) этилбромиды или 91,2 г (0,66 моля + 5% избытка) изо-пропилбромиды и 12,1 г (0,09 моля) AlCl_3 при 15° прикапывают 78,9 г (0,66 моля) хлороформа. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре до прекращения выделения этилхлорида (≈ 24 ч). Затем добавляют равное количество воды, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют и остаток перегоняют. Выход бромхлороформа VI 49 г (45,3%), т.кип. $82-85^\circ$, n_D^{20} 1,4930, выход хлорбромформа VII 13,3 г (12,3%), т.кип. $118-120^\circ$, n_D^{20} 1,5410.

Хлоральацетат VIII. Смесь 165,5 г (1 моль) хлоральгидрата, 214,2 г (2,1 моля) уксусного ангидрида и 1—2 мл пиридина кипятят с обратным холодильником в течение 12 ч. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход соединения VIII 225,6 г (90%), т.кип. $153-155^\circ/4$ мм, n_D^{20} 1,4570.

Бромхлораль XI и хлорбромаль XII. К смеси 33,2 г (0,22 моля + 5% избытка) изопропилбромиды и 4,1 г (0,03 моля) AlCl_3 прикапывают 55 г (0,22 моля) хлоральацетата и оставляют при комнатной температуре на 24 ч. Образовавшийся изопропилхлорид удаляют, и остатку добавляют равный объем воды, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния, растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в температурном интервале $175-200^\circ$. К этой смеси продуктов добавляют 3—4 мл кон. серной кислоты и перегоняют. Выход бромхлорала XI 23,1 г (51%), т.кип. $114-115^\circ$, n_D^{20} 1,4325; выход хлорбромала XII 16,2 г (21%), т.кип. $121-123^\circ$, n_D^{20} 1,4250.

Гексагалогенизопропанола XIVа—ж. К смеси 0,04 моля тригалогенацетальдегида IIIа—в и 0,05 моля галоформа при интенсивном перемешивании и -8° по частям добавляют 0,05 моля измельченного КОН. Перемешивание продолжают еще 30 мин, затем к реакционной

смеси добавляют 100 мл 2,5% холодного водного раствора серной кислоты и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают 5% водным раствором NaHCO_3 , водой и сушат сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме и получают соединения XIVа—ж, выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа гексагалогенизопропанолов XIVа-з $\text{X}^1\text{C}^1\text{C}^1\text{C}^1(\text{O}^1)\text{C}^1\text{X}^1\text{Y}^1$

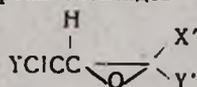
Соединение	X	Y	X'	Y'	Выход, %	Г. пл., °C	Т. кип., °C/мм	R_f	n_D^{20}	Найдено, % Cl	Брутто-формула	Вычислено, % Cl
XIVа	Cl	Cl	Cl	Cl	48	15	—	0,57	—	79,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_6$	79,8
XIVб	Br	Cl	Cl	Cl	26	—	97/2	0,54	1,4690	56,9	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_5\text{Br}$	56,9
XIVв	Br	Br	Cl	Cl	48	—	200/7	0,49	1,4565	39,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9
XIVг	Cl	Cl	Cl	Br	43	—	95-97/2	0,55	1,4690	57,2	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_5\text{Br}$	56,9
XIVд	Br	Cl	Br	Cl	55	20	63/2	0,49	1,4560	39,7	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9
XIVе	Br	Br	Cl	Br	86	—	120-123/9	0,53	1,4615	16,2	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_3\text{Br}_3$	26,6
XIVж	Br	Br	Br	Br	72	—	116-119/8	0,54	1,4655	15,6	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_2\text{Br}_4$	15,9
XIVз	Br	Cl	Cl	Br	45	19-20	63-65/2	0,49	1,4560	40,3	$\text{C}_3\text{H}_2\text{OCl}_4\text{Br}_2$	39,9

1,1,3-Тетрахлор-1,3-дибромизопропанол (XIVз) синтезирован аналогично методу, описанному в работе [2] (табл. 1).

Пентагалогенпропиленоксиды XVб, в, д, ж синтезированы аналогично методу, описанному в работе [2]. Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 2.

Таблица 2

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа пентагалогенпропиленоксидов XVб, в, д, ж



Соединение	X	Y	X'	Y'	Выход, %	Г. пл., °C	Т. кип., °C/мм	R_f	n_D^{20}	Найдено, % Cl	Брутто-формула	Вычислено, % Cl
XVб	Cl	Cl	Cl	Cl	30	26	63/12	0,52	1,4953	76,3	C_3HOCl_5	76,9
XVв	Cl	Cl	Br	Cl	96	—	95-96/3	0,59	1,4590	52,0	$\text{C}_3\text{HOCl}_4\text{Br}$	51,6
XVд	Br	Cl	Cl	Cl	85	32	27-30/6	0,40	—	51,2	$\text{C}_3\text{HOCl}_4\text{Br}$	51,6
XVж	Br	Br	Cl	Br	73	—	125/11	0,41	1,4610	19,9	$\text{C}_3\text{HOCl}_3\text{Br}_2$	19,5

**ԽԱՌԸ (ՔԼՈՐ, ԲՐՈՄ) ՀԵՔՍԱՀԱԼՈԳԵՆՆԻՉՈՊՐՈՊԱՆՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԴԵՀԻԴՐՈՂԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ**

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ն. Ք. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված են օպտիմալ պայմաններ հեքսահալոգենիդոպրոպանոլների սինթեզի համար և ուսումնասիրված է նրանց դեհիդրոհալոգենացումը Ցուլց է տրված, որ բրոմի ատոմների մուտքը հալոգենիդոպրոպանոլի մուկեիու նշանակալի հեշտացնում է դեհիդրոհալոգենացման ակտը, դրանով իսկ մեծացնելով համապատասխան հեմ-դեհալոգենէպօքսիդների ելքերը

**SYNTHESIS OF MIXED (CHLORINE, BROMINE)
HEXAHALOGENOISOPROPANOLS AND THEIR
DEHYDROHALOGENATION**

**A. H. GHOUKASSIAN, N. T. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN
and A. A. AVEISSIAN**

Optimal conditions for synthesis of series of hexahaloenoisopropanols have been elaborated and their dehydrohalogenation has been studied. It has been shown that the introduction of bromine atoms into hexahaloenoisopropanol molecule considerably facilitates the dehydrohalogenation process, thus increasing the yields of the corresponding gem-dehalogenoepoxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шахназарян Г. М. — Молекулярные перегруппировки при окислении галогидрильных соединений, Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1979.
2. Newhoffer O. — Ann., 1960, v. 632, № 1—3, p. 22.
3. Frenkel D. M., Johnson C. E., Pitt H. M. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 9, p. 1119.
4. Jacobsen O., Neumeister R. — Ber., 1862, v. 151, p. 600; Beil. 1, p. 627.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 80—84 (1992 г.)

УДК 547.751

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)
КАРБИНОЛОВ.**

XI НОВЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ/2,3 Н/ИНДОЛИЗИНОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС И А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1990

Изучена реакция внутримолекулярной перегруппировки-циклизации 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов в условиях МФК в отсутствие сторонних нуклеофилов. Показано, что в зависимости от применяемого МФК (тв.-ж. и ж.-ж.) реакция