

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.43.433 + 547.59 + 547.514.46

ДЕГИДРАТАЦИЯ ТРИГАЛОИДМЕТИЛКАРБИНОЛОВ
ХЛОРИСТЫМ ТИОНИЛОМ

Պ. Ա. ՏԱԳԱՏԵԼՅԱՆ, Մ. Վ. ՆԱԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՏԱԱԿՅԱՆ

Армянский научно-исследовательский институт
прикладной химии "АРИАК", Ереван

Ереванский медицинский университет им. М.Гераци
Гюмрийский общеобразовательный лицей "Балатон"

Поступило 28 XI 1997

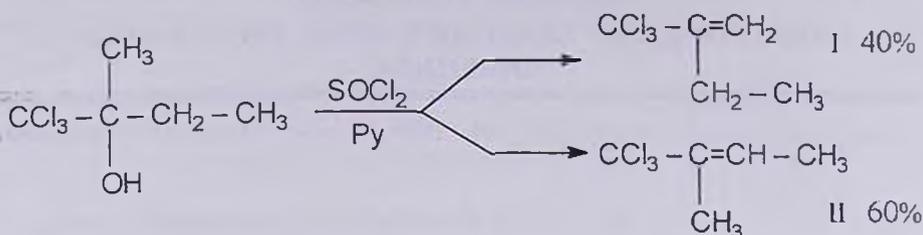
Изучена дегидратация некоторых тригалоидметилкарбинолов хлористым тионолом в присутствии пиридина. При дегидратации 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола получается смесь продуктов отщепления по правилам Зайцева и Гофмана в соотношении 4:6. В тех же условиях 1,1,1-дибромхлортрет.бутанол, кроме соответствующих аллильных галогенидов, образует тетрагалоидалканы. При дегидратации циклических аналогов из 1-трихлорметилциклопентанола получена смесь 1-трихлорметилциклопентена и 2-дихлорметиленциклопентилхлорида, а из 1-трихлорметилциклогексанола – 2-дихлорметиленциклогексилхлорид. В тех же условиях трихлорметилциклогексен- и трихлорметилциклопентен-3-илкарбинолы превращаются в 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолан- и 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолан-1-оксиды, соответственно.

Библ. ссылок 4.

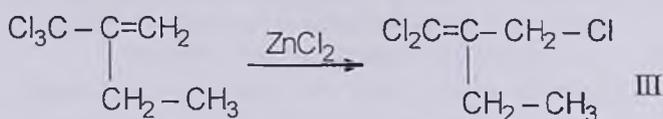
Согласно литературным данным, хлорэтон (диметилтрихлорметилкарбинол) под действием тионилхлорида в присутствии пиридина в основном образует 1,1,1-трихлоризобутилен наряду с 10% продукта его изомеризации – 1,3-трихлор-2-метил-1-пропена [1,2].

Интересно было исследовать поведение по отношению к вышеуказанным реагентам 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола, а также смешанного и циклических тригалоидметилкарбинолов.

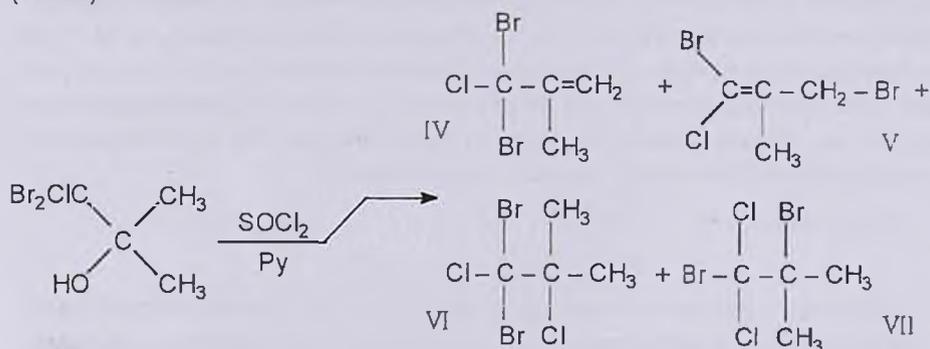
Установлено, что в условиях дегидратации хлорэтона 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанол образует два изомерных продукта – 1,1,1-трихлор-2-метил-2- (I) и 2-трихлорметил-1-бутены (II) в соотношении 4:6.



При перегонке второго продукта над хлористым цинком получается продукт его хлортропной изомеризации — 1,1-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (III) с высоким выходом.



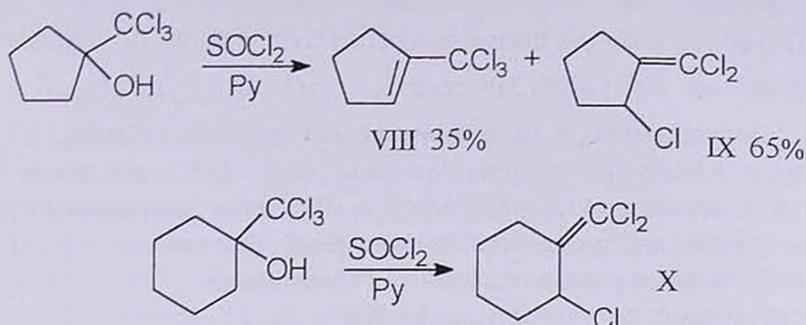
Взаимодействие 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола с тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств пиридина приводит к образованию 3,3,3-дибромхлор-2-метил-1-пропена (IV) и 1,3-дибром-3-хлор-2-метил-2-пропена (V) — продукта бромтропной изомеризации IV. Одновременно из продуктов реакции была выделена смесь 1,1-дибром-1,2-дихлор- (VI) и 1,2-дибром-1,1-дихлоризобутанов (VII) (ГЖХ).



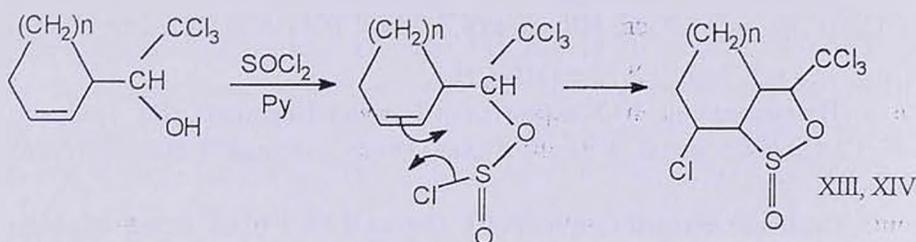
Структура соединений IV и V установлена данными ИК и ПМР спектроскопии. Соединение VII идентифицировано сравнением со специально синтезированным из 1,1-дихлор-2-метил-1-пропена и брома образцом. Осуществлены также изомеризация соединения IV под действием хлорида цинка в V и сернокислотный гидролиз V в β-бромизомасляную кислоту [3].

Дегидратация карбинолов под действием тионилхлорида осуществлена нами и на примерах циклических аналогов — 1-трихлор-

метилциклопентанола и 1-трихлорметилциклогексанола. В то время как в первом случае образуется смесь продукта дегидратации и его хлоротропной изомеризации в соотношении 45 и 55, во втором случае имеет место исключительное образование продукта хлоротропии по схеме.



Интересные результаты получены нами при изучении взаимодействия трихлорметилциклопентен-3-ил и трихлорметилциклогексен-3-илкарбинолов с тионилхлоридом, приведшего к образованию в качестве основных продуктов 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолан- (XIII) и 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолан-1-оксидов (XIV). Образование этих продуктов нам представляется протекающим по схеме:



XI, XIII n=1; XII, XIV n=2.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer R 20B" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ анализ, носитель 5% SE-301, газ-носитель — гелий, 65 мл/мин.

1. Дегидратация 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутанола. Смесь 191,5 г (1 моля) соединения I, 416,5 г (3,5 моля) тионилхлорида и 8 г (0,1 моля) пиридина нагревают с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода (15 ч). Избыток тионилхлорида удаляют, остаток промывают водой,

10% раствором соды, снова водой и сушат сульфатом магния. Перегонкой получают 149 г (85,9%) смеси 1,1,1-трихлор-2-метил-2-бутена (I) и 2-трихлорметил-1-бутена (II), перегнавшейся при 160-166°C/680 мм, идентифицируют ГЖХ (сравнением с известными образцами).

2. **Изомеризация II в III.** При перегонке 34,7 г (0,2 моля) соединения II над 1 г хлорида цинка получают 27,8 г (80%) III с т.кип. 158-160°C/680 мм, n_D^{20} 1,5038. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($>C=CCl_2$).

3. **Дегидратация 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола.** Смесь 53,5 г (0,2 моля) 1,1,1-дибромхлортрет.бутанола, 83,3 г (0,7 моля) тионилхлорида и 1 мл пиридина нагревают с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения галоидводорода (~10 ч). Избыток тионилхлорида отгоняют. Реакционную смесь отфильтровывают, осадок перекристаллизовывают из 50% спирта. Получают 18 г (31%) смеси соединений VI и VII. Найдено, %: С 16,51; Н 2,27; Cl 24,68; Br 56,02. $C_4H_6Br_2Cl_2$. Вычислено, %: С 16,84; Н 2,10; Cl 24,91; Br 56,14.

Фильтрат промывают водой, 10% поташем, водой, сушат сульфатом магния, перегоняют в вакууме, получают 27,4 г (46,7%) соединения IV с т.кип. 54-57°C/10 мм, n_D^{20} 1,5260. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 ($C=CH_2$), 810-880 ($C-Cl$). ПМР спектр, δ , м.д.: 4,5 м (2H, CH_2), 1,7 мд (3H, CH_3). Получено также 13,7 г (23,3%) соединения V с т.кип. 72-74°C/10 мм, n_D^{20} 1,7524. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 ($C=C$). ПМР спектр, δ , м.д.: 3,5 к (CH_2Br), 1,72 т (3H, CH_3).

4. **Изомеризация 3,3,3-дибромхлор-2-метил-1-пропена (II).** Перегонкой 12,4 г (0,05 моля) II над 1 г плавящего хлорида цинка получают 9,6 г III.

5. **Сернокислотный гидролиз III.** Смесь 12,4 г (0,05 моля) соединения V и 35 мл 85% серной кислоты нагревают на водяной бане до прекращения выделения галоидводорода (6 ч). После охлаждения реакционную смесь выливают в 100 мл ледяной воды. Органический слой отделяют, обрабатывают 10% раствором гидрокарбоната натрия. Водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат, получают 5,6 г (70%) β -бромизомаасляной кислоты с т.пл. 20-22° [3].

6. **Дегидратация 1-трихлорметилциклопентанола.** Опыт проведен аналогично 1. Из 101,7 г (0,5 моля) 1-трихлорметилциклопентанола, 147,0 г (1,75 моля) тионилхлорида и 12 мл пиридина получают 78,8 г (85%) смеси 1-трихлорметилциклопентена (VIII) и 2-дихлорметилциклопентилхлорида (IX) в процентном соотношении 45:55 (ГЖХ),

перегоняющейся при 72-73°/6 мм. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 (двойная связь в циклопентене), 1610 (>C=CCl_2) [4].

7. Дегидратация 1-трихлорметилциклогексанола. Опыт проведен аналогично 1. Из 217 г (1 моля) 1-трихлорметилциклогексанола, 476 г (4 моля) тионилхлорида и 12 мл пиридина получают 161,6 г (81%) соединения X с т.кип. 73-74°/6 мм, n_D^{20} 1,5310. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (>C=CCl_2).

8. Взаимодействие трихлорметилциклогексен-3-илкарбинола (XII) с тионилхлоридом. Опыт проведен аналогично 1. Из 45,9 г (0,2 моля) трихлорметилциклогексен-3-илкарбинола, 95,2 г (0,8 моля) тионилхлорида и 2 мл пиридина получают вязкую массу, из которой перегонкой в вакууме выделяют 34,3 г (55%) 3-трихлорметил-7-хлорциклогексаноксатиолан-1-оксида (XIV) с т.кип. 180-182°/6 мм и т.пл. 108-110° (гексан). R_f 0,4 (гексан:этилацетат, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 810-880 (C-Cl), 1340-1380 (CH-SO₂-CH). ПМР спектр, δ , м.д.: 1,4-2,3 м (7H, CH₂-CH₂-CH₂-CH), 3,2-3,8 м (1H, α -CH), 4,7 м (1H, CHCl), 4,8-5,25 м (1H, ϵ -CH-O). Найдено, %: C 30,52; H 3,08; Cl 45,62; S 10,07. C₈H₉Cl₄O₂S. Вычислено, %: C 30,77; H 3,2; Cl 45,51; S 10,22.

9. Взаимодействие трихлорметилциклопентен-3-илкарбинола (XI) с тионилхлоридом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 43,1 г (0,2 моля) трихлорметилциклопентен-3-илкарбинола, 95,2 г (0,8 моля) тионилхлорида и 2 мл пиридина получают 32,2 г (54%) 3-трихлорметил-6-хлорциклопентаноксатиолан-1-оксида (XIII) с т.кин. 158-160°/6 мм, n_D^{20} 1,5462, т.пл. 95-97° (гексан). R_f 0,46 (гексан:этилацетат, 10:1). ИК спектр, ν , см^{-1} , 810-880 (C-Cl), 1340-1380 (CH₂-SO₂-CH). ПМР спектр, δ , м.д.: 1,4-2,3 м (5H, CH₂-CH₂-CH), 3,2-3,8 м (1H, α -CH-), 4,7 м (1H, CHCl), 4,85-5,25 м (1H, ϵ -CH-O). Найдено, %: Cl 47,53; S 10,68. C₇H₈Cl₄O₂S. Вычислено, %: Cl 47,65; S 10,74.

ՏԻՒՀԱԼՈՉԵՆՍԵԹԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ ԹԻՈՆԻԼ ՔԼՈՐԻԴՈՎ

Շ. Ա. ՍԱԿԱԹԵԼՅԱՆ, Մ. Վ. ՆԱԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մի քանի տրիհալոգենմեթիլկարբինոլների դեհիդրատացման ռեակցիան քլորիտոնի (1,1,1-տրիքլոր-2-մեթիլ բուտանոլ-2) դեհիդրատացման պայմաններում (թիոնիլքլորիդով պիրիդինի ներկայությամբ) և ստացվել անսպասելի արդյունքներ:

1,1,1-Տրիքլոր-2-մեթիլբուտանոլից ստացվել են Ջայցեյան և Հոֆմանյան ճեղքման համապատասխանաբար 40:60% հարաբերությամբ արգասիքներ:

1,1,1-Դիբրոմքլոր-երրորդ-բուտանոլից համապատասխան ալիլային հալոգենիդներից բացի առաջանում են նաև ելանյութերում հիդրոքսիլ խումբը հալոգենով տեղակալված իզոմեր նյութեր:

Յիկլիկ անալոգներից, օրինակ, 1-տրիքլորմեթիլցիկլոպենտանոլի դեհիդրատացումից, ստացվել է տրիքլորմեթիլցիկլոպենտենի եւ 2-դիքլորմեթիլենցիկլոպենտիլքլորիդի խառնուրդ՝ 45:55% զանգվածային հարաբերությամբ, իսկ է-տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսանոլի դեպքում միայն թ-դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսիլքլորիդ:

Տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսեն-3-իլ կարբինոլը եւ տրիքլորմեթիլցիկլոպենտեն-3-իլ կարբինոլը, այդ նույն պայմաններում փոխարկվում են համապատասխանաբար 3-քլոր-7-տրիքլորմեթիլցիկլոհեքսանօքսաթիոլան-2-օքսիդի եւ 3-քլոր-6-տրիքլորմեթիլցիկլոպենտանօքսաթիոլան-2-օքսիդի:

DEHYDRATION OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS BY THIONYL CHLORIDE

Sh. A. SAGHATELYAN, M. V. NALYAN and L. A. SAHAKYAN

Dehydration reaction of some trihalomethylcarbinols by thionyl chloride in the presence of pyridine has been studied.

The products of Zaytsev (product I) and Hoffman (product II) reactions have been obtained by 40-60% yields from 1,1,1-trichloro-2-methylbutanol.

Besides the formation of corresponding allylhalides 1,1,1-dibromochloro-tert-butanol results in the formation of isomeric products of substitution reaction of hydroxy group by halogene.

On of dehydration of 1-trichloromethylcyclopentanol the mixture of trichloromethylcyclopentene and 2-dichloromethylcyclopentyl chloride have been obtained since, in the case of 1-trichloromethylcyclohexanol only 2-dichloromethylcyclohexyl chloride was obtained.

Under the similar conditions trichloromethylcyclohexen-3-ylcarbinol and trichloromethylcyclopenten-3-ylcarbinol convert into 3-trichloromethyl-7-chlorohexahydrobenzoxatiolan-2-oxide and 3-trichloromethyl-6-chlorocyclopentanoxational-2-oxide respectively.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kindiger D.C., Pledger H.* // J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, №12, p.6659.
- [2] *Kharasch M.C., Passen E.H., Fields* // J. Am. Chem. Soc., 1944, v.63, №10, p.2568.
- [3] *Татевосян Г.Т., Терзян А.Г., Эмекджян С.А.* // Изв. АН Арм.ССР, 1964, т.17, с.234.
- [4] *Несмеялов А.Н., Фрейнцлина Р.Х., Фирстов В.И.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1951, с.505.