

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XXIII. ПЕРЕГРУППИРОВКА ДИБРОМХЛОР- и БРОМДИХЛОРМЕТИЛ-
ФЕНИЛКАРБИНОЛОВ ПРИ РЕАКЦИИ С ОКСИДОМ ФОСФОРА (V)
В СМЕШАННЫЕ α,β,β -ТРИГАЛОИДСТИРОЛЫ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 II 1982

Реакция дибромхлор- и бромдихлорметилфенилкарбинолов с оксидом фосфора (V) сопровождается перегруппировкой с 1,2-миграцией брома с образованием Z- и E- α,β -дибром- β -хлор- и α -бром- β,β -дихлорстиролов, соответственно.

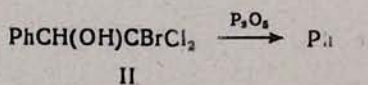
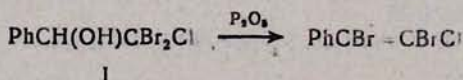
Библ. ссылок 9.

Перегруппировка с 1,2-миграцией хлора при реакции трихлорметиларилкарбинолов с дегидратирующими веществами, приводящей к α,β,β -трихлорстиролам, подробно изучена в наших предыдущих работах [1—3]. Метод распространяется и на бром- [2], а не на фтораналогии [4].

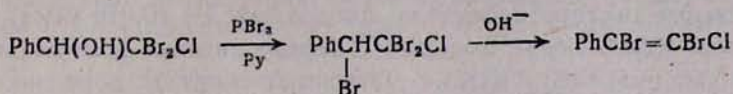
В данной работе с целью получения смешанных α,β,β -тригалоидстиролов и определения миграционного соотношения брома и хлора изучена реакция дибромхлор- (I) и бромдихлорметилфенилкарбинолов (II) с оксидом фосфора (V) при температуре выше 150°. Литературные данные о миграционной конкуренции в гем-дигалоидсодержащих соединениях разных галоидов немногочисленны и зачастую противоречивы [5]. Известно, что при прочих равных условиях перегруппировка протекает тем легче, чем слабее связь C-Г [6]. Недавно один из нас показал, что относительная миграционная способность брома и хлора сильно меняется в зависимости от условий и механизма перегруппировки [7, 8].

В настоящей работе представляется новая возможность проверки относительной миграционной способности хлора и брома, т. к. в реакции дегидратационной перегруппировки атомы хлора и брома находятся в структурно одинаковых условиях, и состав изомерных бромхлорстиролов будет зависеть только от их относительной способности к 1,2-миграции.

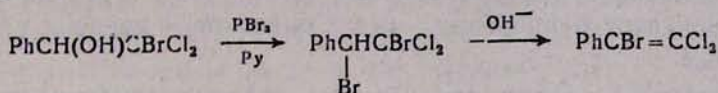
Характер образующихся продуктов термической реакции I и II с оксидом фосфора (V) позволяет утверждать, что в обоих случаях единственной мигрирующей группой является бром, при этом из I образуется Z- и E- α,β -дибром- β -хлорстиролы в соотношениях 1 : 9, а из II— α -бром- β,β -дихлорстирол.



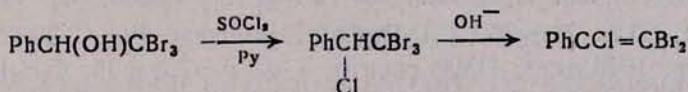
Продукты перегруппировки были идентифицированы путем сравнения их ИК, ПМР спектров и ГЖ хроматограмм со спектрами и хроматограммами образцов, полученных встречным синтезом. Для этого из I и II предварительно приготовлены всевозможные изомеры тригалоидстиролов. Так, продукт миграции брома получен из I реакцией с бромидом фосфора (III) в присутствии пиридина с последующим дегидробромированием полученного α, β, β -трибром- β -хлорэтилбензола спиртовой щелочью.



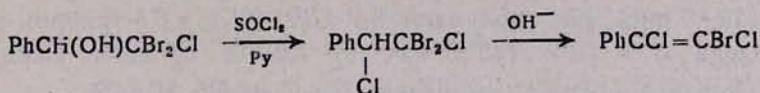
α -Бром- β, β -дихлорстирол получен по схеме



α -хлор- β, β -дибромстирол — по схеме



и, наконец, α, β -дихлор- β -бромстирол — по схеме



Методом добавок этих образцов, ГЖХ анализом были идентифицированы смешанные тригалоидстиролы, полученные реакцией дегидратационной перегруппировки.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки, спектры ПМР — на «Hitachi Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно ГМДС. ГЖ хроматограммы сняты на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонки 2000×4 мм (сталь), наполнитель целит-545, пропитанный силиконовым эластомером Е-301 5%, термостатирование при 190°, скорость газа-носителя (He) 75 мл/мин. Исходные дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолы синтезированы по [9].

α -Бром- β, β -дихлорстирол. Смесь 10 г дихлорбромметилфенилкарбинола и 7,5 г оксида фосфора (V) (1 : 1,5) при медленном нагревании перегоняют под вакуумом водоструйного насоса. Вторичной перегонкой выделяют 5,48 г (59%) α -бром- β, β -дихлорстирол с т. кип. 105°/4 мм, n_D^{20} 1,599, d_4^{20} 1,610. Найдено %: С 26,0; Н 5,1. $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrCl}_2$. Вычислено %: С 26,25; Н 5,04. В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 1640 см^{-1} , отсутствует при 3465 см^{-1} . В ПМР спектре, δ , м. д.: 7,3 м ($5\text{C}_6\text{H}_5$), отсутствуют 4,95 с (1СН) и 6,80 с (1ОН).

α,β-Дибром-β,β-дихлорэтилбензол. К раствору 10 г (0,035 моля) дихлорбромметилфенилкарбинола и 0,12 г пиридина в 100 мл абс. эфира при интенсивном перемешивании добавляют 3,25 г (0,012 моля) PBr_3 и нагревают 2 ч на водяной бане (30—40°). Перегонкой выделяют 3,5 г (29%) *α,β-дибром-β,β-дихлорэтилбензола* с т. кип. 96°/3 мм, n_D^{20} 1,5872, d_4^{20} 1,990. Найдено %: С 34,4; Н 5,45. $C_8H_6Br_2Cl_2$. Вычислено %: С 34,68; Н 5,55.

α-Бром-β,β-дихлорстирол. К спиртовому раствору 4 г (0,012 моля) *α,β-дибром-β,β-дихлорэтилбензола* добавляют 1 г (0,016 моля) порошкообразного КОН. После 6-часового перемешивания промывают водой и сушат над сульфатом магния. Отгоняют спирт и перегоняют 3,2 г (84%) *α-бром-β,β-дихлорстирола* с т. кип. 105—107°/4 мм, n_D^{20} 1,5930. *α-Бром-β,β-дихлорстирол*, полученный этим путем и реакцией дегидратационной перегруппировки, имеет одинаковые времена удерживания в ГЖХ.

α,β-Дибром-β-хлорстирол. Из 12 г *дибромхлорметилфенилкарбинола* и 9,8 г оксида фосфора (V) (1 : 1,5) получают 8 г (75%) *α,β-дибром-β-хлорстирола* с т. кип. 131°/2 мм, n_D^{20} 1,6080, d_4^{20} 1,840. Найдено %: С 30,5; Н 5,55. $C_8H_6Br_2Cl$. Вычислено %: С 30,88; Н 5,93. ИК спектр: 1640 cm^{-1} ; ПМР спектр, δ , м. д.: 7,3 м (5, C_6H_5).

α,β,β-Трибром-β-хлорэтилбензол. Из смеси 10 г (0,031 моля) *дибромхлорметилфенилкарбинола* и 2,71 г (0,01 моля) PBr_3 в присутствии 0,12 г пиридина получают 3,7 г (21,3%) *α,β,β-трибром-β-хлорэтилбензола* с т. кип. 142°/6 мм, n_D^{20} 1,6040, d_4^{20} 2,05. Найдено %: С 38,3; Н 6,1, $C_8H_6Br_3Cl$. Вычислено %: С 38,52; Н 6,29.

α,β-Дибром-β-хлорстирол. Из спиртового раствора 3,7 г *α,β,β-трибром-β-хлорэтилбензола* и 0,8 г КОН (1 : 1,5) получают 2,3 г (24,7%) *α,β-дибром-β-хлорстирола* с т. кип. 132°/2 мм, n_D^{20} 1,6010. По времени удерживания в ГЖХ идентичен со *стиролом*, полученным дегидратационной перегруппировкой.

α-Хлор-β,β,β-трибромэтилбензол. Смесь 18 г (0,05 моля) *трибромметилфенилкарбинола*, 23,8 (0,02 моля) *хлористого тионила* и 0,4 г пиридина нагревают 35—40 ч на водяной бане. После отгонки низкокипящих фракций перегоняют 6 г (30%) *α-хлор-β,β,β-трибромэтилбензола*, с т. кип. 135°/2 мм, n_D^{20} 1,6228, d_4^{20} 2,081. Найдено %: С 25,1; Н 1,5. $C_8H_6Br_3Cl$. Вычислено %: С 25,43; Н 1,59.

α-Хлор-β,β-дибромстирол. Из спиртового раствора 2,4 г *α-хлор-β,β,β-трибромэтилбензола* и 0,5 г КОН (1 : 1,5) получают 1,5 г (75%) *α-хлор-β,β-дибромстирола* с т. кип. 112°/5 мм, n_D^{20} 1,6180, d_4^{20} 1,60. Найдено %: С 32,1; Н 1,55. $C_8H_6Br_2Cl$. Вычислено %: С 32,38; Н 1,69.

α,β-Дихлор-β,β-дибромэтилбензол. Из 8,5 г (0,027 моля) *дибромхлорметилфенилкарбинола*, 18,2 г (0,103 моля) *хлористого тионила* в присутствии 0,4 г пиридина получают 2,2 г (24%) *α,β-дихлор-β,β-дибромэтилбензола* с т. кип. 135°/6 мм, n_D^{20} 1,6070, d_4^{20} 1,88. Найдено %: С 28,5; Н 1,6. $C_8H_6Br_2Cl_2$. Вычислено %: С 28,83; Н 1,80.

α,β -Дихлор- β -бромстирол. Из 3,7 г α,β -дихлор- β,β -дибромэтил-бензола и 0,76 г KOH (1 : 1,5) в спиртовой среде получают 1,2 г (43%) α,β -дихлор- β -бромстирола с т. кип. 124°/6 мм, n_D^{20} 1,5945, d_4^{20} 1,62. Найдено %: С 37,9; Н 1,9. $C_8H_5BrCl_2$. Вычислено %: С 38,10; Н 1,98.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XXIII. ԳԻՐՐՈՄՔԼՈՐ- ԵՎ ԲՐՈՄԴԻԿԼՈՐՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄԸ ԽԱՌԸ α,β,β -ՏՐԻԻՀԱԼՈԳԵՆՍԻՐՈԼՆԵՐԻ ՖՈՍՖՈՐԻ ՕՔՍԻԻ (V) ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիբրոմքլոր- և բրոմդիկլորմեթիլֆենիլկարբինոլների տեղափոխման ֆոսֆորի օքսիդի (V) հետ ուղեկցվում է բրոմի 1,2-տեղաշարժում, որի արդյունքում ստացվում են Z- և E- α,β -դիբրոմ- β քլոր- և α -բրոմ- β,β -դիկլորստիրոլներ:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XXIII. REARRANGEMENT OF DIBROMOCHLORO- AND BROMODICHLORO-METHYLPHENYL CARBINOLS INTO MIXED α,β,β -TRIHALOSTYRENES UNDER REACTION CONDITIONS WITH PHOSPHORUS OXIDE (V)

A. O. CUKASSIAN and G. M. SHAKNAZARIAN

The reaction of dibromochloro and bromodichloromethylphenylcarbinols with phosphorus oxide (V) is accompanied by a 1,2-shift of bromine resulting in the formation of Z- and E- α,β -dibromo- β -chloro and α -bromo- β,β -dichlorostyrenes, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 29, 26 (1976).
2. Г. М. Шахназарян, там же, 27, 677 (1974).
3. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, ЖПХ, 49, 1398 (1976).
4. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Тезисы III Всес. конф. по химии фторорганических соединений, Одесса, 1978, стр. 134.
5. D. Chow, M. H. Jones, M. P. Thorpe, E. C. Wong, Canad. J. Chem., 47, 2491 (1969); E. T. McBee, O. R. Pierce, D. L. Christinan, 77, 1583 (1955); D. Seyferth, W. Tronich, J. Organometal. Chem., 18, 8 (1969).
6. М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, Изд. «Мир», М., 1972, стр. 439.
7. Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, 621 (1974); Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
8. Г. М. Шахназарян, Б. Э. Баятян, Арм. хим. ж., 32, 149 (1979).
9. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 33, 238 (1980).