

Денис Витальевич ПАВЛОВСКИЙ –
аспирант кафедры органической
и экологической химии химического факультета

Михаил Кириллович БЕЛЯЦКИЙ –
доцент кафедры органической
и экологической химии химического факультета,
кандидат химических наук

Лариса Петровна ПАНИЧЕВА –
декан химического факультета,
профессор кафедры органической
и экологической химии,
доктор химических наук

УДК 547.426.2:547.222.

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ МОНО- И ДИАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА

АННОТАЦИЯ. Изучено замещение вторичной гидроксильной группы на хлор в моно- и диариловых эфирах глицерина действием хлористого тионила и его комплексов с *N,N*-диметиланилином и диметилформамидом.

The authors have investigated the substitution of secondary hydroxilic group on chlorine in mono- and diarylic esters of glycerine by action of tionil chloride and its complexes with N, N- dimethilaniline and dimethylformamide

Хлорирование эфиров спиртов и гликолей, имеющих в своем составе первичные и вторичные гидроксильные группы наряду с γ -галогенпропильной и фенильной при эфирном кислороде, практически не изучено. Имеющиеся в литературе [1] данные по аналогичным соединениям алифатического ряда свидетельствуют, что превращение вторичных спиртов в хлорпроизводные и хлоргидринов в вицинальные дихлорпроизводные затруднено.

Для исследования этой проблемы нами были выбраны следующие соединения: 3-фенокси-1-хлорпропанол-2 (I); 1,3-дифеноксипропанол-2 (II); 3-феноксипропандиол-1,2 (III). Синтез этих соединений проводился путем алкилирования фенола 1,3-дихлорпропанолом (IV) и 3-хлорпропандиолом-1,2 (V), как описано в литературе [2, 3]. При взаимодействии фенола с избытком 1,3-дихлорпропанола-2 оказалось, что реакция в *n*-бутаноле при генерировании феноксид-иона 40%-ным раствором едкого натра протекает по-разному в присутствии катализатора межфазного переноса и без него: в первом случае ведет к образованию соединения I, а во втором – к 3-фенокси-1,2-эпоксипропану (VI).

Это, по-видимому, можно объяснить тем, что на первой стадии гидроксид-анион (более сильное основание, чем феноксид-анион) атакует молекулу 1,3-дихлорпропанола-2 с образованием эпихлоргидрина. На второй стадии феноксид-анион как нуклеофил или раскрывает оксирановый цикл по правилу Красуского [4], или атакует хлорметильную группу. Но выявленная особенность взаимодействия фенола с 1,3-дихлорпропанолом-2 не играет роли при синтезе соединения II.

Известно, что действием таких хлорирующих агентов, как хлористый тионил, хлорокись фосфора, хлористый водород – монозамещенные карбинолы относительно легко могут быть превращены в хлорпроизводные [5]. Замещение вторичной спиртовой группы происходит значительно труднее и может быть осуществлено действием более активного реагента: комплексом хлористый тионил-диметилформамид (реагент Вильсмайера-Хаака) [6].

Однако его использование вызывает нежелательные побочные процессы – расщепление эфирной связи [7], дегидратация спиртов [8], формилирование арилалкиловых эфиров и третичных ароматических аминов [9], рекомендуемых в качестве сореагентов. Отмечалось также [6], что хлорсульфиты вторичных спиртов обладают повышенной устойчивостью и могут не превращаться в хлорпроизводные. Так, при действии на 3-фенокси-1-хлорпропанол-2 (I) хлористого тионила было обнаружено, что замещение гидроксила на хлорсульфитную группу протекает трудно. За 5 часов выдерживания при 60°C степень превращения составляла всего 8,3% (по данным ГЖХ). Строение выделенного маслообразного остатка имеет структуру 1-хлор-2-сульфинилокси-3-феноксипропана (VII), что подтверждено ИК-спектром с растянутой шкалой волновых чисел. При снятии ИК-спектра в обычном масштабе полоса поглощения ν_s S=O при 1215 см⁻¹ (растянутая шкала) маскируется сильной полосой фрагмента Ar-O-C 1240 см⁻¹. Обработка соединения VII 10%-ным раствором соляной кислоты при кипячении в течение часа количественно возвращает исходный 3-фенокси-1-хлорпропанол-2.

Для превращения вторичных спиртов в хлорпроизводные мы использовали вариант Дарзана [10]: эквимольную смесь хлористого тионила с третичным амином, обычно пиридином. Мы вместо пиридина выбрали менее токсичный диметиланилин. Оказалось, что действие этого комплекса в хлороформе на 3-соединение I и соединение II приводит к трудно разделяемым смесям, хроматографический анализ которых не представляется возможным.

Действие комплекса Вильсмайера-Хаака на 1,3-дифеноксипропанол-2 в хлороформе не приводит к ожидаемому 1,3-дифенокси-2-хлорпропану (VIII), а получают продукты формилирования в фенольное кольцо, что подтверждено данными ИК спектров: имеется интенсивная полоса при 1720 см⁻¹, характерная для карбонильной группы альдегидов. Инертность вторичной гидроксильной группы в 1,3-дифеноксипропанол-2 в исследуемом варианте галоидирования, вероятно, можно объяснить стерическими затруднениями реакционного центра со стороны феноксигрупп.

Для выяснения роли стерических факторов нами было проведено исследование замещения вторичной гидроксильной группы в 1,3-дихлорпропанол-2 в аналогичных условиях комплексами хлористый тионил – диметиланилин и комплексом Вильсмайера-Хаака. При этом установлено, что продукт хлорирования образуется с выходом 45,5% лишь при использовании комплекса Вильсмайера-Хаака. Константы полученного соединения соответствуют литературным данным для 1,2,3-трихлорпропана (IX) [11].

Действием хлористого тионила на соединение III в аналогичных условиях было получено кристаллическое вещество, отличавшееся по температуре плавления и данным ГЖХ анализа от исходного диола III. Исходя из литературных данных [12] по галогенированию многоатомных спиртов, мы предположили, что выделяемое вещество имеет структуру 3-феноксидиметилсульфита (X).

В ИК-спектре данного соединения отсутствуют полосы поглощения гидроксильной группы при 3300 см⁻¹, и имеется интенсивная полоса поглощения при 1210 см⁻¹ ν_s S=O, 960 см⁻¹ δ ароматического кольца и 710 см⁻¹ δ S-O. При гидролизе циклического сульфита 10%-ным раствором соляной кислоты при нагревании был количественно выделен исходный диол (III).

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «SPECORD75-IR» в тонком слое или в хлороформе.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с использованием капиллярной колонки SE-50-30*0,32; T_и=T_д=200°C, T_к=190°C, газ-носитель (аргон), скорость 40 мл/мин.

Получение 3-фенокси-1-хлорпропанола-2 (I); 1,3-дифеноксипропанола-2 (II); 3-феноксипропандиола-1,2 (III) проводили по известным методикам [2, 3].

1-Хлор-2-сульфинилокси-3-феноксипропан (VII). К 5,95 г (0,05 моль) 3-фенокси-1-хлорпропанола-2 в 30 мл хлороформа постепенно прибавляли 5,95 г (0,05 моль) хлористого тионила. Выдерживали 2–3 часа при 60°C, отгоняли растворитель и хлористый водород и оставшийся маслообразный остаток анализировали. Получено 10,2 г (87,2%) соединения VII.

1,2,3-Трихлорпропан (IX). К 7,3 г (0,1 моль) диметилформамида (ДМФА) при охлаждении (-20°C) прибавляли 11,9 г (0,1 моль) хлористого тионила так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше -5°C. К полученной смеси по каплям добавляли 12,9 г (0,1 моль) 1,3-дихлоргидрина и выдерживали в течение 15 часов при 100°C. Реакционную массу промывали водой до нейтральной среды промывных вод, сушили над прокаленным сульфатом натрия и фракционировали. Получено 6,9 г (45,5%) соединения IX, с т. кип. 40–42° (7 мм), n_D^{20} 1,4821.

3-Феноксидиметилсульфит (X). К 16,82 г (0,1 моль) 3-феноксипропандиола-1,2 постепенно прибавляли 11,9 г (0,1 моль) хлористого тионила с такой скоростью, чтобы не произошло бурное вскипание реакционной массы. Выдерживали 2 часа при 60°C, отгоняли растворитель и удаляли хлороводород в вакууме масляного насоса в течение 2 часов. Получили маслообразный остаток, который через некоторое время кристаллизуется. Кристаллический остаток промывали этиловым спиртом. Получено 6,18 г (29%) соединения X в виде игольчатых белых кристаллов с т. пл. 62–64°C.

Выводы

1. Для замещения вторичной гидроксильной группы на хлор в 1,3-дихлорпропаноле-2 наиболее активным является комплекс Вильсмайера-Хаака.

2. При действии комплекса Вильсмайера-Хаака на 3-фенокси-1-хлорпропанол-2 и 1,3-дифеноксипропанол-2 наблюдается ряд побочных процессов: сильное осмоление продуктов реакции, формилирование фенольного кольца, что не позволяет использовать этот комплекс для замещения вторичной гидроксильной группы.

3. Впервые получен 3-феноксидиметилсульфит действием хлористого тионила на 3-феноксипропандиол-1,2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cason J., Covreia J. S. Investigation of methods for preparing pure secondary alkyl halides // *J. Org. Chem.* 1961. V. 26. № 9. P. 3645–3649.
2. А. с. 690000 Способ получения аллиловых эфиров фенола или бисфенолов.
3. А. с. 745889. Способ получения 1-фенокси-3-хлорпропанолов-2.
4. Малиновский М. С. Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1969. С. 30–35.
5. Методы элементо-органической химии. Хлор. Алифатические соединения / Под ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. М.: Наука, 1973. 719 с.
6. Голубок Ю. О., Сочилин Е. Г., Жилинская Т. Д. и др. Замещение гидроксила хлором в 1-хлор-2-оксипропиловых эфирах // *Журнал органической химии.* 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 725–729.
7. Лонщакова Т. И., Бузыкин Б. И., Цивунин В. С. Расщепление простой эфирной связи реагентом Вильсмейера-Хаака // *Журнал органической химии.* 1974. Т. 10. № 11. С. 2459.
8. Allen W. S. et al // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 1028.
9. Общая органическая химия / Пер. с англ. Т. 2. М.: Мир, 1982. 856 с.
10. Darzens G. // *Comp. Rend.* 1911. № 152. P. 1601–1608.
11. Свойства органических веществ / Справочник под ред. А. А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
12. Болотов А. А., Родин А. А., Вьюнов К. А. и др. Получение циклических сульфитов и их превращение в замещенные трис(хлорметил)метаны // *Журнал органической химии.* 1982. Т. 18. Вып. 10. С. 2060–2068.