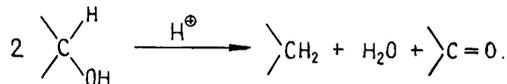


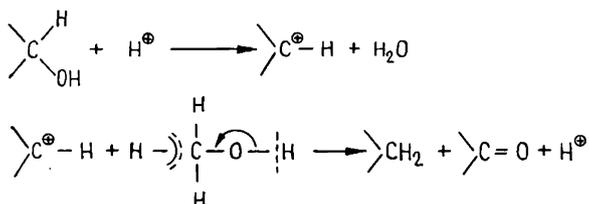
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ МЕТОДОМ ПМР

Г. Е. Иванов, А. В. Туров, Г. В. Павлюк, А. Н. Максимчук, М. Ю. Корнилов

Вторичные ароматические спирты при каталитическом действии кислот [1], а также карбониевых ионов [2] диспропорционируют на метановые и карбонильные производные [3]. Реакция дисмутации в общем виде может быть представлена схемой



Были предложены различные механизмы каталитического диспропорционирования диарилкарбинолов [4—7]. По мнению авторов [7, 8], механизм включает межмолекулярный перенос гидрид-иона от карбинольного атома углерода молекулы спирта к карб-катиону, который входит в состав катализатора или образуется при взаимодействии гидрола с кислотой:



Необходимо было исследовать возможность восстановления вторичных ароматических спиртов структурно-родственными гидролами при их совместном каталитическом диспропорционировании. В литературе описан пример восстановления ксантгидролом 1,2,7,8-дибензоксантгидрола при нагревании в уксусной кислоте [4].

Нами были исследованы *n*-метоксипроизводное бензгидрола, бензгидрол и его *O*- и *S*-гетероциклические аналоги — ксантгидрол и тиоксантгидрол. При выборе вторичных спиртов мы исходили из того, что восстановительные свойства и основность возрастают в ряду бензгидрол < *n*-метоксибензгидрол < ксантгидрол < тиоксантгидрол; акцепторные свойства карбониевых ионов, образующихся в процессе диспропорционирования, увеличиваются в обратной последовательности [9]: тиоксантилий < ксантилий < *n*-метоксидифенилметил < дифенилметилкатион.

Диспропорционирование индивидуальных гидролов и их эквимольных двухкомпонентных смесей проводили в CDCl_3 , CD_3COCD_3 , ледяной уксусной кислоте с добавлением в качестве катализатора одного из реагентов — CF_3COOD , H_2SO_4 , перхлоратов ксантилия и тиоксантилия. Количество метановых производных в смесях после дисмутации гидролов определяли методом ПМР. В спектрах метановых соединений, кетонов и гидролов мультиплеты ароматических протонов находятся в области 6,5—7,7 м. д. Сигналы метиновых протонов в бензгидроле, ксантгидроле и тиоксантгидроле расположены при 5,82; 5,73; 5,31 м. д. соответственно. Синглеты метиленовых протонов в дифенилметане, ксантене и тиоксантене находятся соответственно при 3,93; 4,13; 3,96 м. д. Структуру продуктов реакции и их соотношение в смесях определяли интегрированием сигналов метиленовых протонов. Полноту диспропорционирования контролировали по исчезновению пиков в области поглощения метиновых протонов.

Индивидуальные ксантгидрол и тиоксантгидрол диспропорционируют уже при комнатной температуре в течение нескольких секунд. Аналогично диспропорционируют и их двухкомпонентные эквимоль-

ные смеси, при этом метановые соединения образуются в ацетоне в соотношениях 5 : 3, в хлороформе — 3 : 2. Образование несколько большего количества тиоксантена в сравнении с ксантеном мы объясняем большей основностью тиоксантгидрола и соответственно большей скоростью взаимодействия тиоксантгидрола с катализатором (кислотой). Данный вывод был подтвержден нами диспропорционированием эквимолярной смеси бензгидрола и *n*-метоксибензгидрола. В образующейся смеси метановых производных также преобладает *n*-метоксифенилметан. Полученные данные позволяют заключить, что скорость диспропорционирования вторичных спиртов в большей степени зависит от основности гидролов, меньше — от акцепторных свойств образующихся карбокатионов. Это подтверждается также тем, что при действии HClO_4 на раствор ксантгидрола в уксусном ангидриде выделяется перхлорат ксантилия с почти количественным выходом [8]. Перхлорат тиоксантилия в аналогичных условиях получить не удается. Для исключения процесса диспропорционирования необходимо раствор тиоксантгидрола постепенно приливать к хлорной кислоте.

Бензгидрол, индивидуальный и в смесях с ксантгидролом и тиоксантгидролом, при комнатной температуре не диспропорционирует, а постепенно превращается в бисэфир. В спектре ПМР при этом исчезает сигнал метинового протона при 5,82 м. д. и появляется сигнал при 5,40 м. д., характерный для метинового протона бисэфира. Диспропорционирование бензгидрола удается провести лишь при длительном кипячении растворов в присутствии кислоты.

Таким образом, во всех исследованных нами реакциях совместного диспропорционирования гидролов получены смеси метановых производных. По-видимому, образование одного метанового соединения является скорее исключением, чем правилом. Гидролы получали восстановлением соответствующих кетонов цинковой пылью в щелочном спиртовом растворе [1].

Ксантен [10]. К суспензии 5 г ксантона в 125 мл абсолютного спирта постепенно при перемешивании в течение 1 ч добавляли небольшими кусочками 12,5 г металлического натрия. Смесь дополнительно кипятили при перемешивании 1 ч до полного растворения ксантона и натрия. Охлажденный раствор выливали в воду (500 мл), через 2 ч кристаллы отфильтровывали и высушивали. Выход 4,5 г (90 %). Белые пластинки с т. пл. 99—100° (из смеси петролейного эфира и спирта), по [8] 99—100°. Для снятия спектра ПМР вещество дополнительно очищали возгонкой.

Тиоксантен. Получали аналогично. Белые иголки; т. пл. 125—126° (из смеси этанола и петролейного эфира), по [8] 127—128°.

Диспропорционирование эквимолярной смеси бензгидрола и n-метоксибензгидрола. Смесь из 0,55 г бензгидрола и 0,64 г *n*-метоксибензгидрола растворяли в 5 мл ледяной уксусной кислоты, добавляли 0,2 мл концентрированной серной кислоты и смесь кипятили 24 ч. Далее растворитель выпаривали, смесь промывали водой и высушивали. В остатке определяли содержание метановых производных.

Перхлорат тиоксантилия. 1 г тиоксантгидрола растворяли в 10 мл абсолютного эфира и постепенно при перемешивании и охлаждении смесью снега и соли приливали к раствору 1,5 г HClO_4 (1 мл 57 %-ной HClO_4) в 2 мл уксусного ангидрида. Выпавшие красные кристаллы отфильтровывали, обильно промывали абсолютным эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выход 1,3 г (80 %); т. пл. 219°, по [8] 217—219°.

1. Иванов Г. Е., Измаильский В. А. К вопросу о получении и свойствах тиоксантгидрола.— Журн. орган. химии, 1967, 3, № 6, с. 1142—1143.
2. Волютин М. Е., Парнес З. И., Курсанов Д. Н. Гидридное перемещение в дитропиловом эфире, приводящее к образованию тропона и тропиленена.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 5, с. 950.
3. Meyer R., Saut E. Ueber das Hydrol des Xanthon.— Ber., 1893, 26, N 14, S. 1276—1279.
4. Вавзонец С. Ксантоны, ксантены, ксантгидролы.— В кн.: Гетероциклические соединения: В 5-ти т.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.— Т. 2. 437 с.
5. Balfe M., Kenyon I. Thain dismutation reactions of di-*p*-methoxyphenylmethanol.— J. Chem. Soc., 1952, N 2, p. 790—796.
6. Bartlett P. D., McCollum J. D. The reduction of carbonium ions by alcohols and an evaluation of the basic strength of isopropyl alcohol.— J. Amer. Chem. Soc., 1956, 45, N 7, p. 1441—1450.

7. *Измаильский В. А., Иванов Г. Е.* О каталитическом диспропорционировании тиоксантгидролов.— Анилинокрасочная промышленность, 1969, № 3, с. 7—10.
8. *Иванов Г. Е., Каминский Б. Т.* Восстановление ониевых солей диарилкарбинолами и их эфирами.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 12, с. 1213—1214.
9. *Измаильский В. А., Иванов Г. Е., Давыдовская Ю. А.* Влияние природы гетероатома на акцепторные свойства ониевой соли.— Журн. общ. химии, 1973, 43, № 11, с. 2503—2506.
10. *Kruber O., Zauenetein H.* Über das 3-Methyldiphenylenoxyd im Steinkohlenteer — Schweröl.— Ber., 1941, 74, N 15, S. 1693—1695.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Житомирский сельскохозяйственный институт

Поступила
12 апреля 1982 г.

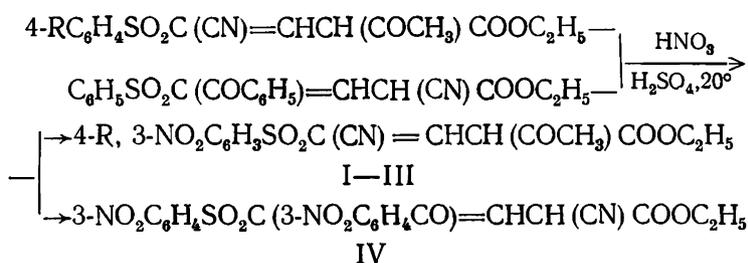
УДК 547.544+547.541

НИТРОВАНИЕ И НИТРОЗИРОВАНИЕ 1,1,3,3-ТЕТРААЦИЛ-1-ПРОПЕНОВ

В. М. Неплюев

Ранее было показано [1], что α,α,α -трисульфоны и бис[(алкил, арил)-сульфонил]ацетонитрилы легко нитруются смесью серной и азотной кислот, причем в первую очередь нитруются ароматические ядра арилсульфонильных групп и лишь затем — метиновые группы. Нитрование и нитрозирование винилогов триацетилметанов-1,1,3,3-тетраацетил-1-пропенов в литературе не описано. Нами исследованы реакции нитрования и нитроирования некоторых синтезированных ранее 1,1,3,3-тетраацетил-1-пропенов [2, 3].

1-Арилсульфонил-1-циано-3-ацетил-3-этоксикарбонил- и 1-фенилсульфонил-1-бензоил-3-циано-3-этоксикарбонил-1-пропены легко нитруются смесью серной и азотной кислот при 20° с образованием соответственно пропенов I—III и IV. Метиновый атом водорода у C³ при этом не замещается нитрогруппой:



R=H (I), CH₃ (II), Cl (III).

Строение соединений I—IV подтверждено ИК-спектрами, в которых имеются полосы поглощения в области 2900—3000 см⁻¹ (CH), 1630—1640, 1700—1710 (CO), 1590—1595 (C=C), 1500—1520 (NO₂), 1300—1320, 1140—1150 (SO₂).

В тех же условиях нитрование 1,1-бис(арилсульфонил)-3-ацетил- или 3-циано-3-этоксикарбонил-1-пропенов и 1,3,3-триарилсульфонил-1-циано-1(3)-пропенов [3] сопровождается разрывом двойной связи и образованием бис(3-нитроарилсульфонил)метанов [4].

