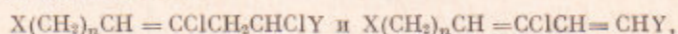


Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Т. Т. ВАСИЛЬЕВА,
Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ, П. В. ПЕТРОВСКИЙ, Р. Г. ГАСАНОВ

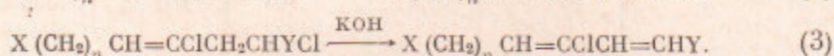
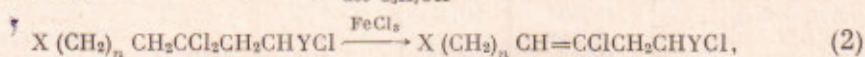
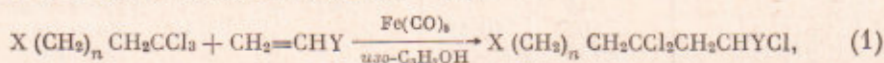
ИЗУЧЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ
ПОЛИХЛОРАЛКЕНОВ И ПОЛИХЛОРАЛКАДИЕНОВ

Нами разработан новый путь синтеза полихлоралкенов и полихлоралкадиенов, сделавший легко доступными соединения типа:



где X = H, Cl; Y = H, Cl, алкил; n = 1, 3, 5...

Этот путь представлен схемами (1) — (3):



Присоединение по схеме (1) осуществляется в присутствии небольших количеств $Fe(CO)_5$ в среде изопропилового спирта при 140—145° С (1). Каталитическое дегидрохлорирование проходит под действием $FeCl_3$ или $AlCl_3$ при 160—200° С (схема (2)). Последующее щелочное дегидрохлорирование при 20—40° в среде этилцеллозольва приводит к получению хлорированных диенов — аналогов хлоропрена. В статьях, недавно направленных в печать, нами детально описаны методы синтеза ряда полихлоралкенов и полихлоралкадиенов по реакциям (2) и (3). Константы и выходы полученных веществ приведены в табл. 1. В общем случае по реакциям (2) и (3) образуются смеси геометрических изомеров.

В настоящей работе исследованы геометрические конфигурации полученных полихлоралкенов и полихлоралкадиенов, перечисленных в табл. 1. Для исследования привлечены методы г.ж.х., п.м.р., к.р. и и.-к. спектроскопии. Г.ж.х. анализ проведен с использованием капиллярной колонки ($L = 45$ м, НФ-дибутилтетрахлорфталат) или насыпной колонки ($L = 2$ м, НФ-неопентилгликольсукцинат 12% на хромсорбе W 80—100 меш.), пламенно-ионизационный детектор. Оказалось, что при использовании как капиллярной, так и насыпной колонки хроматограммы всех соединений, представленных в табл. 1 (кроме III), содержат два пика с соотношением 4:1. Соединение III* дает в указанных условиях хроматографии один пик.

Исследование и.-к. спектров и спектров к.р. полихлоралкенов I—VI показало, что они содержат в спектре к.р. полосу поглощения 1654—1658 cm^{-1} и не содержат полос 3060—3080 cm^{-1} , характерных для концевой группы $=CH_2$. Аналогичные результаты дает и исследование и.-к. спектров**. В спектрах к.р. соединений VII—XI имеется интенсивная полоса в области 1625—1628 cm^{-1} , в то время как в и.-к. спектрах этих веществ наблюдаются 2 полосы: для VII, VIII, X 1610 и 1635 cm^{-1} , а для IX и XI 1590 и 1630 cm^{-1} . Наличие одной интенсивной полосы в спектре к.р. и двух полос в той же области в и.-к. спектре характерно для сопряженных диенов.

* Здесь и далее номера веществ по табл. 1.

** Спектры к.р. сняты на приборе Cary-81, а и.-к. на UR-20. Спектры получены Л. А. Лейтес, за что авторы выражают ей свою благодарность.

Таблица 1

Химические сдвиги протонов в полихлоралканах и полихлоралкэдианах; константы и выходы этих соединений

Соединение	-CCl=CH-		-CH ₂ Cl		-CClCH ₂ -		-CH ₂ -		Выход от теор., %	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	²⁰ n _D	d ₄ ²⁰	Получ. по схеме
	Тип	δ, мд	Тип	δ, мд	Тип	δ, мд	Тип	δ, мд					
I CCl ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ Cl а б в г	в	5,88	а г	3,71 4,18d	б	2,78f	—	—	50	73,5 (6)	1,5053	1,3071	2
	в	5,83	г	4,20f	б	2,69d	—	—	24	70,5 (4)	1,4960	1,2344	2
II CH ₂ CHClCH ₂ CCl=CHCH ₂ Cl б в г	в	5,89	г	4,17d	к	3,26d	—	—	30	83,5 (5)	1,5150	1,4463	2
	д	5,66	а б	3,68 3,52f	б	2,71f	е ж	2,34 1,90m	60	87,0 (3)	1,4960	1,2143	2
IV CCl ₂ CH ₂ CCl=CHCH ₂ CH ₂ Cl а б в г	д	5,64	б	3,51f	б	2,68d	е ж	2,27 1,85m	—	115 (0,4)	1,4890	1,4520	2
	д	5,65	а	3,54f	к	3,14d	е ж	2,32 1,95m	80	106 (3)	1,5060	1,3147	2
V CH ₂ CHClCH ₂ CCl=CHCH ₂ CH ₂ Cl д е ж з	в	5,89	г	4,26d	—	—	—	—	60	76 (44)	1,5215	1,1763	3
	в	5,09	—	—	—	—	—	—	36	85 (42)	1,5274	1,2264	3
VIII CH ₂ =CHCCl=CHCHCl ₂ в г	в	5,94	г	4,28d	—	—	—	—	72	59 (4)	1,5499	1,3472	3
	д	5,73	з	3,50f	—	—	е ж	2,40 1,91m	65	52,5 (3)	1,5100	1,4134	3
X CH ₂ =CHCCl=CHCH ₂ CH ₂ Cl д е ж з	д	5,75	з	3,52f	—	—	е ж	2,38 1,93m	82	80 (3)	1,5320	1,2537	3
	д	5,75	з	3,52f	—	—	е ж	2,38 1,93m	82	80 (3)	1,5320	1,2537	3

Примечание. Спектры п. м. р. сняты на спектрометре JNM-4H-100. Химические сдвиги измерены в 8-пикале. Внутренний эталон гексаметиладисилоксан. Растворитель СС₂ (50 вод. %). Соотношения интегральных интенсивностей и мультиплетности сигналов во всех случаях отвечают предполагаемому строению: d — дублет, t — триплет, m — мультиплет. Лит. данные: для CH₂CHClCH₂CCl=CH₂ [CH₂] = 1,65 м. д. (*); [CHCl] = 5,86 м. д. (*); [CHCl] = 6,31 м. д. (*).

Полосы 920, 980 и 3110 см^{-1} говорят о наличии в соединениях VII, VIII, X концевой $=\text{CH}_2$ -группы. В спектрах к.р. всех исследованных диенов отсутствуют полосы, характерные для фрагментов $-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$.

Выше было отмечено, что по данным г.ж.х. лишь один из полученных полихлоралкенов $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (III) не является смесью геометрических изомеров. На его примере нами проведен приближенный расчет симметричных нормальных колебаний ⁽²⁾ транс- и цис-моделей

$\left. \begin{array}{l} > \text{CCH} = \text{CClC} < \\ > \text{CCH} = \text{CClC} < \end{array} \right\}$ для выяснения вопроса о том, какой из геометрических изомеров реализуется в этом случае. В результате расчета, который будет опубликован позднее, найдено, что $\text{C}-\text{Cl}$ -связи у цис-изомера соответствует частота в области 750 см^{-1} , а у транс-изомера в области 650 см^{-1} .

В и.-к. спектре III в области $\text{C}-\text{Cl}$ -частот наблюдаются полосы: 638, 665 (пл.), 672, 710 (пл.) и 785 см^{-1} . На основании данных работы ⁽²⁾ частоты в области 638, 672 и 710 см^{-1} отнесены к группам $\text{CHCl}_2\text{CH}_2-$ и $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ соответственно. Отсутствие в спектре III частоты в области 750 см^{-1} дает нам основание считать, что полученный полихлоралкен III представляет собой транс-изомер. В спектрах I, II, IV-VI, кроме указанных $\text{C}-\text{Cl}$ -частот, наблюдается полоса в области 750 см^{-1} , характеризующая цис-изомер.

В и.-к. спектрах полихлоралкадиенов VII, VIII, X в области $630-650 \text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная полоса поглощения, которую мы также относим к $\text{C}-\text{Cl}$ -частоте транс-изомера. Идентификация цис-изомера в этих случаях затруднена наличием в области $700-800 \text{ см}^{-1}$ полос для других функциональных групп.

В табл. 1 представлены химические сдвиги протонов

Таблица 2

Химические сдвиги (δ , м.д.) винильных протонов в полихлоралкадиенах

		Соединение * ($\text{X}=\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{CHCl}_2$, $\text{Z}=(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$)	H_1	H_1'	H_2	H_4
VII	a)		5,70	5,30	6,35	5,89
	b)		5,74	5,34	6,04	5,89
VIII	a)		5,80	5,42	6,32	6,09
	b)		5,85	5,51	6,56	6,09
IX	a)		6,70	—	6,53	5,90
	b)		6,81	—	6,81	5,94
X	a)		5,49	5,15	6,30	5,73
	b)		—	—	6,75	—
XI		$\text{ClCH}=\text{CHCl}=\text{CHZ}$	6,57	—	6,57	5,75

* По лит. данным ⁽²⁾ для хлоропрена: $\delta_{\text{H}_1}=5,59$ м.д., $\delta_{\text{H}_1'}=5,10$ м.д., $\delta_{\text{H}_2}=6,48$ м.д., $\delta_{\text{H}_4}=5,20$ м.д., $\delta_{\text{H}_4'}=5,08$ м.д.

для фрагментов молекул, подтверждающих строение изучаемых соединений, а в табл. 2 химические сдвиги и константы спин-спиновой взаимодей-

ствия для винильных протонов в диеновых соединениях. Данные п.м.р. позволяют не только подтвердить строение изучаемых соединений, но и выявить взаимное влияние различных хлорсодержащих группировок. Разница между химическими сдвигами цис- и транс-винильного протона в случае полихлоралкенов I—VI лежит в пределах ошибки опыта и не позволяет различить по спектру п.м.р. оба геометрических изомера.

Наиболее чувствителен к геометрическому строению соседних группировок оказался H_2 -протон в диенах VII—XI (табл. 2). В этом случае разница между химическими сдвигами сигнала этого протона в цис-, транс-изомерах составляет 0,3 м.д. В случае диенов VII, VIII, X характерный квадруплет H_2 -протона цис-изомера находится в более слабом поле, чем квадруплет транс-изомера. Это позволяет четко различить оба изомера и оценить по спектрам п.м.р. их соотношение. Так, по данным п.м.р., диены VII, VIII, X, содержащие концевые $CH_2 = CH$ -группы, представляют собой смесь цис-транс-изомеров, с преобладанием транс-изомера.

Диен IX, полученный дегидрохлорированием транс-1,1,3,5-тетрахлорпентена-3 (III), может представлять собой смесь только цис-транс- и транс-транс-изомеров. В области протона H_1 и H_2 наблюдаются 2 дублета при $\delta = 6,70$ м.д. и $\delta = 6,53$ м.д. ($J_{1,2} = 13,1$ гц) и синглет $\delta = 6,81$ м.д. В случае незамещенной винильной группы (VII, VIII, X) $J_{1,2}^{транс} = 16-17$ гц. Наблюдаемое понижение константы спин-спинового взаимодействия характерно для транс-протонов в случае введения в молекулу электроотрицательного заместителя. Это дает возможность отнести 2 дублета к сигналам протонов H_1 и H_2 транс-транс-изомера, а синглет — к сигналу протонов H_1 и H_2 цис-транс-изомера. Такое отнесение позволило показать, что преобладающим в этой смеси является транс-транс-изомер. Для диена XI, который может представлять собой смесь 4 изомеров, в спектре п.м.р. в области протонов H_1 и H_2 имеется ряд трудно-идентифицируемых синглетов и дублетов.

Сочетание всех использованных методов позволило установить, что, пользуясь методом и.-к. спектроскопии, можно четко различать цис-транс-изомеры в полихлоралкенах, содержащих группировки $-CH_2 - CH = CClCH_2 -$, а использование метода п.м.р. дает возможность выяснить геометрическое строение полихлоралкадиенов, содержащих группировку $-CH_2 - CH = CClCH = CH_2$ на основании химических сдвигов протона CH в концевой винильной группе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1198, там же, 1970, № 10, ДАН, 188, 1073 (1969). ² Л. С. Майнц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, 1960. ³ Р. Г. Гасанов, Кандидатская диссертация, ИНЕОС АН СССР, 1967. ⁴ Б. А. Энглин, В. Н. Осипов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1251. ⁵ F. A. Bovey, NMR Data Tables for Organic Compounds, Interscience publishers, N. Y., 1, 1963, p. 75. ⁶ A. A. Bothner-By, R. K. Harris, J. Am. Chem. Soc., 87, 3446 (1965).