

УДК 547.412.721.4

ХИМИЯ

А. Б. БЕЛЯВСКИЙ, Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

**ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕНТАХЛОРЕТАНОМ И СИНТЕЗ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИЕНОВ**

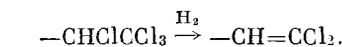
Ранее было установлено, что $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканы способны присоединяться по кратной связи в присутствии иницирующей системы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + спирты ⁽¹⁾, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ⁽²⁾ или FeCl_3 + $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ⁽³⁾ за счет разрыва С—Сl-связи в CCl_3 -группе. В отсутствие непредельного соединения CCl_3 -группа в полихлоралканах восстанавливается под действием *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ до группы CHCl_2 . Реакция инициируется $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Наличие хлора в α -положении к CCl_3 -группе существенно сказывается на ее реакционной способности ⁽⁴⁾. В частности, каталитическое гидрирование водородом над платиной в этом случае приводит в основном к получению продукта дехлорирования ⁽⁵⁾ по схеме:

Таблица 1

Количества исходных веществ для реакции (I)

№ опыта	$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{H}$, мол.	Непредельное соединение	$\text{RCH}=\text{CH}_2$, мол.	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ мол.	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, ммол.
1	0,85	C_2H_4	35 атм.	2,00	41
2	0,24	C_3H_6^*	0,7	0,44	7,5
3	0,30	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	0,6	0,75	41
4	0,20	C_3H_6^*	0,4	0,65	7,5

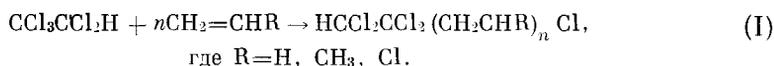
* Реакционная смесь помещена в предварительно охлажденный автоклав.



Восстановление $\alpha, \alpha, \alpha, \beta$ -тетрахлоралканов кремнегидридами или спиртами в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ также приводит главным образом к продукту дехлорирования ⁽⁶⁾.

Для веществ типа RCH_2CCl_3 показано, что их присоединение по кратной связи и восстановление до $\text{RCH}_2\text{CCl}_2\text{H}$ включает общую стадию образования RCH_2CCl_2 -радикалов. Представляло интерес изучить вопрос, будет ли идти присоединение по кратной связи радикалов $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2$ или в этом случае также будет преобладать дехлорирование (как это было отмечено в приведенных примерах восстановления). Реакция пентахлорэтана с непредельными соединениями представляет и синтетический интерес как путь получения высокохлорированных веществ, содержащих группировку $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}-$, которые, в свою очередь, могут быть использованы для получения полихлоралкадиенов.

В настоящей работе нами исследованы реакции пентахлорэтана с этиленом, пропиленом и винилхлоридом, катализируемые $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде изопропанола. Установлено, что наличие двух атомов хлора в α -положении к CCl_3 -группе не препятствует реакции пентахлорэтана с непредельными соединениями. Реакция протекает по уравнению:



Все реакции пентахлорэтана с непредельными соединениями проведены при нагревании реагентов (загрузки представлены в табл. 1) в стальных автоклавах емкостью 0,25—0,5 л при 135—140° при перемешивании

Таблица 2

Константы и анализы полученных соединений

Соединение	Выход, % от теор.	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR		С, %		Н, %		Cl, %	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
I. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	32	129—130 (42)	1,5160	1,5563	44,73	45,00	20,95	20,85	2,26	2,18	75,81	76,95
II. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$	6	130 (6)	1,5130	1,4391	53,96	54,24	28,47	27,89	3,61	3,51	—	—
III. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	27	103—104 (42)	1,5112	1,4763	49,54	49,62	24,97	24,57	3,02	2,88	71,96	72,54
IV. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	21	110—112 (7)	1,5240	1,6224	49,94	49,87	18,23	18,44	4,44	4,52	79,97	80,35
V. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2(\text{CH}_2\text{CHCl})_2\text{Cl}$	8	150—154 (3)	1,5280	1,5796	63,81	63,98	22,28	22,01	2,06	2,15	75,12	75,83
VI. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	56	125—126 (7)	1,5290	1,4772	53,77	53,33	28,18	28,06	2,70	2,80	68,71	68,53
VII. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ *	73	72—73 (73)	1,5130	1,4723	39,59	39,67	—	—	—	—	—	—
VIII. $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ **	58	67—67,5 (50)	1,5340	1,3763	35,56	34,27	—	—	—	—	—	—
IX. $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	64	101 (63)	1,5339	1,3200	40,69	38,95	34,91	35,02	2,99	2,94	62,03	61,60
X. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CHCl}$	64	96 (35)	1,5725	1,5200	41,40	40,69	25,10	25,03	1,12	1,05	—	—

* Лит. данные (73): n_D^{20} 1,5140, d_4^{20} 1,4708.** Лит. данные (73): n_D^{20} 1,5355, d_4^{20} 1,3733.

в течение 1—2 час. Продукты реакции обработаны 5% HCl для удаления солей железа и разогнаны на колонке Вигр.

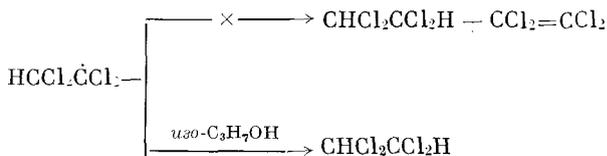
В избранных нами условиях получены преимущественно аддукты, однако образуется заметное количество теломергомологов, особенно в реакции с винилхлоридом. В этом случае выделены теломеры с $n = 1, 2$. С этиленом теломер с $n = 2$ получен с выходом 5—8 мол. % в условиях опыта № 1 (табл. 1), но при начальном давлении этилена 100 атм.

По схеме (I) наряду с полихлоралканами могут быть синтезированы полихлоралкены реакцией пентахлорэтана с диенами. Нами получен 1,4-транс-аддукт пентахлорэтана и дивинила. Выходы, константы и анализ соединений, синтезированных по схеме (I), приведены в табл. 2 (№№ I—VI).

При разгонке продуктов реакции (I) во всех случаях нами получена легкокипящая фракция 35—95°С, которая по данным г.ж.х. содержит изопропанол, а также обычные продукты его превращения (1) — изопропилхлорид, диизопропиловый эфир, ацетон. В реакционной смеси по заведомым образцам показано наличие $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$, $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ и отсутствие $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$. Для опыта № 1 (табл. 1) проведено количественное определение $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$ и продуктов его превращения в реакционной смеси. По методу г.ж.х. с использованием в качестве свидетеля $\text{CCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ из хроматограмм рассчитано содержание хлорэтанов и трихлорэтилена (от загруженного $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$): $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$ (10 мол. %), $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (3 мол. %), $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$ (46 мол. %). В этом опыте выход аддукта составил 32 мол. %.

Наличие $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ и $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$ и отсутствие $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, по-видимому, указывает на то, что в избранных условиях реакция диспропор-

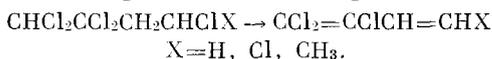
ционирования радикала $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$ не играет существенной роли, а тетра-хлорэтан образуется в результате взаимодействия радикала с изопропа-нолом:



Образование трихлорэтилена, вероятно, обусловлено фрагментацией радикала с отщеплением хлора:



Полученные по уравнению (1) полихлоралканы были далее дегидро-хлорированы до диенов спиртовой щелочью при $5-20^\circ\text{C}$:



При соотношении полихлоралкан:KOH = 1:2 по этой методике из соединений I, III, IV получены диены VIII — X. Соединение VII получе-но из I при соотношении полихлоралкан:KOH = 1:1 (см. табл. 2). Ранее были описаны многостадийные методы синтеза лишь одного из этих дие-нов — 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (7).

Таблица 3

Химические сдвиги протонов в полихлоралканах

Соединение	Тип системы	δ , м. д.		
		CHCl_2	CH_2	CH_2Cl
I. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	X + AA'BB'	6,05	2,96	3,92
II. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	X + AA'BB'CC'MM'	5,95	1,88	3,53
III. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3^*$	X + ABY $_3$	6,45	2,90	—
IV. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	X + A $_2$ Y	6,40	3,30	—
V. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CHCl}_2$	X + ABYMNZ	6,05	2,76	—
VII. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	AA'BB'	6,00	3,60	3,69

* $\delta_{\text{CHCl}} = 4,49$ м. д.; $\delta_{\text{CH}_3} = 1,72$ м. д.

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными спектров п.м.р. *. В табл. 3 представлены химические сдвиги протонов для соединений I — V, VII, а в табл. 4 — для соединений VI, IX, X (номера соединений даны по табл. 2).

Соотношение интегральных интенсивностей во всех случаях отвечает предполагаемому строению. Соединение VI является аддуктом пентахлор-этана с дивинилом и можно было ожидать получения смеси изомеров, об-разующихся в результате 1,2- и 1,4-присоединения. Однако в спектре п.м.р. отсутствуют сигналы протонов концевой винильной группы и, та-ким образом, 1,2-присоединение не имеет места. Сигнал винильных про-тонов от группы $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (тип X $_2$ ABJ $_2$) представляет собой мультиплет, на который накладывается синглет от CHCl_2 -группы.

* Спектры п.м.р. получены на приборе «Хитачи» Перкин — Элмер R-20, 60 Мгц, для 30% раствора вещества в CCl_4 или C_6H_6 в присутствии тетраметилсилана в качестве свидетеля. Авторы приносят свою благодарность В. И. Достоваловой за снятие спектров и обсуждение полученных результатов.

Значения вицинальных констант для соединений VI, IX, X находятся в интервале 12,4 — 15,4 гц (в зависимости от заместителя у двойной связи), что позволяет предположить транс-структуру для этих соединений⁽⁸⁾. Возможная примесь цис-изомера не превышает 10%. Строение 1,1,2-трихлорбутадиена (VIII) подтверждено наличием в спектре п.м.р. сигналов, отвечающих системе ABC: $\delta_A = 6,88$ м.д., $\delta_B = 5,44$ м.д., $\delta_C = 5,77$ м.д., $J_{AB} = 10,4$ гц, $J_{AC} = 16,4$ гц, $J_{BC} = 0,89$ гц.

Т а б л и ц а 4

Параметры спектров п. м. р. хлоралкенов и хлоралкадиенов

Соединение	Тип системы	δ_A , м. д.	δ_B , м. д.	δ др. групп, м. д.	J_{AB} , гц
VI. $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	X_2ABY_2	5,89	5,89	5,89 (CHCl_2) 4,13 (CH_2Cl) 3,22 (CH_2)	13,7
IX. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CHCH}_3$	ABX_3	6,36	6,05	1,88 (CH_3)	15,4*
X. $\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CHCl}$	AB	6,85	7,02	—	12,45

* $J_{BX} = 7$ гц. $J_{AX} = 0,6$ гц.

Таким образом, показано, что радикал строения $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2$ в присутствии олефинов и изопропанола участвует в следующих реакциях: 1) присоединение по двойной связи с получением аддуктов и теломеров; 2) отрыв водорода от изопропанола с образованием сим. тетрачлорэтана; 3) отщепление хлора с образованием трихлорэтилена.

Аддукты пентахлорэтана с непредельными соединениями легко дегидрохлорируются до полихлоралкадиенов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1198; 1970, 2343; ДАН, 188, 1073 (1969). ² Н. А. Кузьмина, Е. Ц. Чуковская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 4. ³ Т. Асахара, Т. Саго, Н. Курита, Mon. J. Inst. Ind. Sec. Univ. Tokyo, 22, № 4, 169 (1970); РЖХим., № 23Ж, 161 (1970). ⁴ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, 665 (1956). ⁵ А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Т. А. Кост, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 657. ⁶ Н. А. Кузьмина, Кандидатская диссертация, М., 1970. ⁷ а) А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, ДАН, 122, 822 (1958); б) Т. Matsudo, Т. Yomoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1991 (1967); в) Н. Z. Schlichting, E. D. Weil, Pat. Germ. West, 1200801, 1966; РЖХим., № 10Н, 20П (1967). ⁸ Дж. Эмсли, Дж. Филлей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, 2, М., 1969, стр. 61.