

А. И. ТИЩЕНКО, Н. С. ВУЛЬФСОН, В. А. НЕФЕДОВ, В. И. ТРОФИМОВ

СТРОЕНИЕ БИТЕТРАЛИЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ТЕТРАЛИНА

(Представлено академиком Ю. А. Овчинниковым 2 VII 1971)

Среди побочных продуктов, образующихся при жидкофазном каталитическом окислении тетралина, имеются соединения димерного характера, возникающие вследствие рекомбинации первоначально образующихся радикалов. Изучение химического и геометрического строения этих соединений позволит получить информацию о строении радикалов, участвующих в окислении.

Нам удалось выделить из продуктов окисления тетралина, осуществляемого по способу (1), смесь веществ димерного характера, не содержащих функциональных групп. С помощью газо-жидкостной хроматографии (г.ж.х.) из этой смеси были выделены 4 вещества. Ниже приводятся некоторые свойства и результаты установления строения этих соединений.

Вещество 1: бесцветные кристаллы, т. пл. 84° ; С 91,35%; Н 8,36%; $\lambda_{\max}(\epsilon)$ 268 м μ (520), 276 м μ (500); п.м.р. δ (м.д.): 6,92 (8 аром.Н), 3,35 (2 трет. Н), 2,64 (4 α -втор. Н), 1,77 (8 β -втор. Н).

Вещество 2: бесцветные кристаллы, т.пл. $46,5-47,0^{\circ}$; С 91,60%; Н 8,42%; $\lambda_{\max}(\epsilon)$ 268 м μ (525), 275 м μ (520); п.м.р. δ (м.д.): 6,99 (8 аром. Н), 3,57 (2 трет. Н), 2,70 (4 α -втор. Н), 1,53 (8 β -втор. Н).

Вещества 3 и 4 характеризовались только масс-спектрами. Масс-спектры всех соединений приведены в табл. 1. Обработка смеси соединений бромной водой указывает на отсутствие у них этиленовых двойных связей. Дегидрирование смеси над палладированным углем приводит только к одному соединению — 1,1'-бинафтилу (идентификация г.ж.х., масс-спектрометрически и по отсутствию депрессии температуры плавления смеси с эталонным 1,1'-бинафтилом).

Спектр п.м.р. смеси всех соединений (δ (м.д.): 6,91 (8 аром. Н), 3,53 (2 трет. Н), 2,65 (4 α -аром.Н), 1,63 (8 β -втор.Н)) свидетельствует об отсутствии бензидрильных протонов (3,91—4,17 м.д.) (2, 3) и заместителей в положениях 5, 6, 7, 8 (5', 6', 7', 8'). Последнее обстоятельство подтверждается данными масс-спектров (табл. 1) и у.-ф. спектров соединений 1 и 2.

Эти факты свидетельствуют о том, что все выделенные соединения являются 1,1'-битетралилами. Различия в их свойствах, по-видимому, вызваны геометрической изомерией.

При рекомбинации двух α -радикалов тетралина в форме полукресла (5, 6) могут возникать три изомера за счет трех возможных типов сочленения — дипсевдоаксиального ($a - a'$); дипсевдоэкваториального ($e - e'$) или псевдоаксиально-псевдоэкваториального ($a - e'$), которые заторможены в обычных условиях из-за большого числа заслоненных взаимодействий водородных атомов, сильно затрудняющих инверсию полукресла после рекомбинации двух радикалов. Кроме того, для каждого типа сочленения могут существовать 2 вида изомеров — энантиомерная форма (рацемическая смесь) и мезо-форма. Таким образом, используя обычную г.ж.х., теоретически можно разделить 6 геометрических изомеров. Оче-

Масс-спектры изомерных 1,1'-битетралилов (1—4)

m/e	Интенсивность, % от максимального пика				m/e	Интенсивность, % от максимального пика			
	1	2	3	4		1	2	3	4
263	—	0,61	0,56	—	192	—	0,74	0,33	—
262	0,12	3,03	1,67	2,33	191	0,72	2,58	1,45	0,83
261	0,48	2,10	4,44	—	190	0,20	0,71	0,33	—
260	1,52	7,25	17,90	4,00	189	0,56	1,42	0,89	1,84
259	0,56	0,97	3,33	24,08	179	0,24	0,97	0,70	1,67
258	2,32	2,03	10,80	98,50	178	0,56	1,94	1,11	0,67
257	0,22	0,32	1,33	11,32	177	0,16	0,61	0,44	0,50
256	0,20	0,19	2,00	6,33	176	—	0,26	0,33	—
255	—	0,10	0,89	3,33	169	1,20	2,78	1,67	4,34
254	0,36	0,16	1,00	3,36	168	—	0,42	0,56	0,56
253	0,37	0,10	1,00	2,90	167	—	0,39	1,00	2,67
252	0,24	0,20	0,83	3,00	166	0,18	0,26	0,53	1,11
246	—	0,32	—	—	165	1,00	1,61	2,12	7,35
245	0,16	0,61	0,66	—	164	—	0,10	0,33	—
244	—	0,10	—	0,50	163	0,32	0,52	0,41	0,40
243	0,12	0,31	0,70	3,36	156	—	0,23	0,39	—
242	—	—	—	0,62	155	0,20	1,06	0,89	2,00
241	0,13	0,23	0,87	3,33	154	0,56	0,55	1,37	11,67
240	—	—	—	1,00	153	0,60	1,00	1,33	6,02
239	0,20	0,21	0,90	4,66	152	1,28	1,13	1,11	6,67
233	0,36	0,97	0,78	—	151	0,36	0,77	0,73	2,05
232	0,68	1,80	2,79	1,00	150	—	0,16	0,33	—
231	0,98	2,03	2,56	4,66	149	0,86	0,71	2,56	2,34
230	1,32	0,91	2,22	22,65	148	—	—	0,33	—
229	2,32	1,84	4,33	42,15	146	—	1,10	1,77	—
228	1,80	1,39	3,33	28,00	145	1,12	7,67	9,27	3,02
227	0,36	0,39	0,77	5,33	144	0,64	3,42	2,89	1,34
226	0,32	0,32	0,87	6,00	143	0,12	1,00	2,00	0,66
219	0,40	0,97	0,66	—	142	0,52	1,39	1,67	3,67
218	0,72	1,32	0,70	1,00	141	2,40	3,58	4,10	16,67
217	1,88	3,71	2,80	4,00	132	10,00	37,10	14,30	13,00
216	1,32	2,42	2,33	6,00	131	100,00	100,00	100,00	85,60
215	3,28	5,35	4,67	19,33	130	72,00	94,20	80,70	100,00
205	0,32	1,29	0,83	0,80	129	36,80	50,04	32,00	50,00
204	0,68	1,68	1,11	1,00					
203	1,32	3,23	1,89	3,00					
202	2,40	4,06	2,78	6,33					

видно, что возможные гош-изомеры, возникающие при различных фиксированных углах поворота вокруг связи 1 — 1', а также оптические антиподы не могут быть разделены в этих условиях.

Для веществ 1 и 2, присутствующих в наибольших концентрациях, более вероятно $e - e'$ -сочленение, что можно заключить из анализа у.-ф. спектров этих соединений. Отсутствие сдвига максимумов поглощения по сравнению со спектром тетралина ($\lambda_{\max}$ 268 и 275 мμ) обычно наблюдается при e -замещении (7).

Симметрия такого сочленения для молекул энантиомерной формы вызывает большее экранирование протонов в 1,1'-положениях соседними водородными атомами, по сравнению с этими же протонами несимметричной мезо-формы. Это обстоятельство заставляет нас приписать веществу 1 строение рацемической смеси энантиомерных форм, а веществу 2 — строение мезо-формы 1,1'-битетралила в $e - e'$ -сочленении (см. данные спектров п.м.р. соединений 1 и 2).

Этот вывод подтверждается при анализе масс-спектров. Происходящие в ионном источнике процессы дегидрирования соединений должны приводить для мезо-формы к образованию дополнительной $C_8 - C_{2'}$ -связи с потерей 2 атомов водорода, вызывающей некоторую стабилизацию молекулы.

лы за счет возникновения нового пятичленного цикла, а для энантиомерной формы — к простому дегидрированию одного из нафтеновых колец без увеличения жесткости молекулы. Следствием этого должно быть некоторое увеличение интенсивности иона $(M-2)^+$ для мезо-формы по сравнению с интенсивностями ионов $(M-2)^+$ и $(M-4)^+$ для энантиомерной формы, что и наблюдается. Возможность существования 1,1'-битетралила в виде мезо-формы и рацемической смеси энантиомеров была предположена ранее Вильямсом⁽⁸⁾.

Для веществ 3 и 4 определить геометрическое строение было затруднительно, так как их выделили в очень малых количествах и в недостаточно чистом состоянии. По-видимому, это формы 1,1'-битетралилов в $a-e'$ - и $a-a'$ -сочленениях.

Таким образом, в продуктах окисления тетралина присутствуют димерные соединения, не содержащие функциональных групп, соединенные исключительно по 1-1'-связи. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе окисления практически не образуются β -радикалы тетралина, а присутствие некоторого количества β -тетралола⁽⁹⁾ — следствие вторичных процессов.

Геометрическое строение образующихся димерных соединений говорит о том, что наибольшей химической активностью обладают те радикалы, в которые заместитель входит в псевдоэкваториальное положение.

Битетралилы выделяли из кубового остатка после отгонки из оксидата тетралина и других соединений, вплоть до нафтола-1. Кубовый остаток многократно экстрагировали петролейным эфиром и экстракты последовательно пропускали через колонку с Al_2O_3 . Элюаты объединяли и после удаления растворителя получали бесцветное масло, частично кристаллизовавшееся при стоянии. Кристаллы удаляли, трижды перекристаллизовывали из спирта и получали вещество 1. Из оставшегося масла с помощью г.ж.х.⁽⁹⁾ выделяли вещества 2, 3 и 4. Вещества 1 и 2 были выделены в хроматографически чистом состоянии, 3 и 4 — загрязненными.

Дегидрирование смеси проводили над катализатором 5% палладия на активном угле при 60° в среде этанола с пропусканием тока CO_2 через реакционный сосуд в течение 4 час.

Масс-спектры снимали на приборе МХ 1303, снабженном термостатируемым вводом вещества непосредственно в ионный источник. Энергия ионизирующих электронов 40 эв.

У-ф. спектры снимали на приборе СФД-2 в циклогексане при комнатной температуре.

Спектры п.м.р. снимали на приборе фирмы «Varian» на 100 Мгц из раствора в CCl_4 с ТМС в качестве эталона при комнатной температуре.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
Москва

Поступило
29 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Бродский, В. М. Балашов и др., Авт. свид. № 186426, 1965; Изобретения, пром. образцы и тов. знаки, № 19, 23 (1966). ² A. Jang, M. Brini, *Bull. Soc. chim. France*, 1965, 587. ³ D. V. Hertzler, E. J. Eisenbraun, P. W. K. Flanagan, *Chem. and Ind.*, 1968, 877. ⁴ А. Г. Сирюк, *Нефтехимия*, 6, 788 (1966). ⁵ M. A. Lasheen, *Acta crystallogr.*, 5, 593 (1952). ⁶ H. Peters, R. A. Archer, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 32, 1382 (1967). ⁷ R. C. Cookson, J. Hudec, *J. Chem. Soc.*, 1962, 429. ⁸ R. H. Williams, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 567 (1964). ⁹ А. И. Тищенко, Н. С. Вульфсон и др., *Нефтехимия*, 11, 422 (1971).