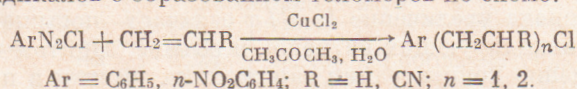


Б. В. КОПЫЛОВА, В. И. ДОСТОВАЛОВА,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ХЛОРИСТЫМ o-ТОЛИЛДИАЗОНИЕМ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МЕЕРВЕЙНА

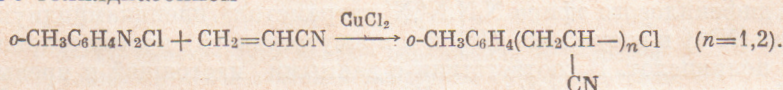
Обширный круг превращений хлоридов арилдiazониев с неопределенными соединениями, хинонами, многоядерными ароматическими углеводородами относят к реакции Меервейна⁽¹⁾. Однако и для более узкого круга реакций хлорарилрования неопределенных соединений хлоридами арилдiazониев в присутствии солей меди, ацетона и воды нет ясности в механизме этого процесса. В частности, спорным является вопрос о роли солей меди в этой реакции⁽²⁻⁶⁾. В литературе приведено много данных в пользу того, что в реакции Меервейна имеет место образование арилрадикалов^(1, 6-8). Предположения о роли комплексов меди в реакции Меервейна были призваны объяснить отсутствие роста промежуточных частиц, так как в реакции не наблюдалось образования полимеров или олигомеров⁽¹⁾.

Нами на примере реакции акрилонитрила с хлоридами фенил- и *n*-нитрофенилдiazониев⁽⁷⁾, а также этилена с хлористым фенилдiazонием⁽⁸⁾, показано, что, вопреки литературным данным, в условиях реакции Меервейна при избытке неопределенного соединения имеет место рост промежуточных радикалов с образованием теломеров по схеме:



Одновременно образуются и продукты побочных процессов, обычно сопровождающих реакцию Меервейна.

В настоящей работе мы изучили теломеризацию акрилонитрила хлористым *o*-толилдiazонием



При этом, кроме аддукта, получена фракция теломеров с $n = 2$, из которой были выделены два вещества с температурой плавления 103–104° (I) и 63–64° (II). Судя по элементарному анализу, молекулярному весу и данным спектров п.м.р. эти вещества обладают одинаковой структурой (*o*-CH₃C₆H₄CH₂CH(CN)CH₂CH(CN)Cl) и являются рацемическими диастереомерными модификациями. Спектры п.м.р. снимали на приборе Хитахи Перкин — Эльмер R-20 с рабочей частотой 60 Мгц при 34°.

Спектры п.м.р. обоих исследуемых веществ (табл. 1) в бензоле аналогичны спектру C₆H₅CH₂CH(CN)CH₂CH(CN)Cl, описанному в⁽⁷⁾ (с учетом сигнала CH₃-группы).

Структура мультиплетов спектров веществ (I и II) в бензоле одинакова, однако химические сдвиги метиновых и метиленовых протонов фрагмента — HC* — CH₂ — CH*ClCN несколько различаются. Следовательно, вещества I и II являются рацематами диастереомерных форм. Отметим, что в каждом содержится малая примесь другого, что подтверждается спектром заведомой смеси. Оба рацемата достаточно стабильны и не изменяются при хранении и очистке. По предварительным данным, теломеризация акрилонитрила хлоридами *n*-толилдiazония и фенилдiazония так-

Таблица 1

Химический сдвиг протонов в δ -шкале $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{Cl}$

Вещество	Растворитель	Группы					$\Delta_{AB} - \Delta_X^B$, гц
		$-\text{CHCl}^a$ CN	$-\text{CH}-^b$ CN	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}^b$	CH_3-a	$\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{C}}^a$	
I	C_6H_6	3,85	2,5	2,20	1,89	1,35	0
II	C_6H_6	3,72	2,47	2,19	1,87	,45	0
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	4,96	3,28	2,97	2,29	2,50	4,8
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	4,99	3,25	2,99	2,29	2,50	0
I	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5,52	3,31	2,95	2,21	2,58	5,9
II	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	5,64	3,34	2,97	2,20	2,61	0
I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4,96	3,27	3,05	2,31	2,57	3,5
II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4,99	3,26	3,04	2,30	2,56	0
I	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$	4,04	2,69	2,52	2,07	1,69	0
II	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$	4,25	2,8	2,7	2,19	2,02	0

^a Величины определены с точностью $\pm 0,01$ м. д.; ^b с точностью $\pm 0,5$ м. д.; ^B с точностью $\pm 0,2$ гц

же приводит к образованию обеих рацемических форм диастереомеров теломеров с $n = 2$. Однако в этих случаях один из двух возможных рацематов значительно более стабилен, чем другой.

Считая, что изучение стереохимии может дать новую информацию о механизме процесса, мы исследовали спектры п.м.р. растворов обоих выделенных рацематов диастереомеров I и II кислоты в нитробензоле, пиридине и бензонитриле и сделали попытку стереохимического отнесения рацематов. В этих растворителях спектр фрагмента $-\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CHClCN}$ (без учета спин-спинового взаимодействия с остальной частью молекулы) относится в первом приближении к типу *KABX* для формы I, и к типу *KAA'X* для формы II, что согласуется с сопоставлением расстояния (Δ_{AB}) между крайними большими линиями мультиплета центральной CH_2 -группы с шириной (Δ_X) мультиплета концевой протона CHClCN -группы (табл. 1). Указанные фрагменты спектров п.м.р. в пиридине представлены на рис. 1.

Как видно из данных табл. 1, в спектрах растворов веществ I и II в нитробензоле, бензонитриле и пиридине величины $\Delta_{AB} - \Delta_X$ для формы I и II различны (табл. 1). Из работ, посвященных спектрам п.м.р. симметричных 2,4-дизамещенных пентанов, известно, что в спектрах молекул, относимых к *d*, *l*-форме, протоны центральной $-\text{CH}_2$ -группы эквивалентны (^a) и $\Delta_{AB} = \Delta_X$, в отличие от спектров соединений, относимых к мезо-форме, когда $\Delta_{AB} > \Delta_X$.

Эти результаты в принципе могут быть использованы для обсуждения спектров и строения несимметричных диастереомерных форм, т. е. диастереомеров с двумя различными асимметрическими атомами. Из двух исследованных здесь рацематов несимметричных диастереомеров спектр только одного из них (II) приближается к типу *KAA'X*.

Поэтому представляется возможным отнести вещество II с т. пл. $63-64^\circ$ и спектром фрагмента $\text{>CH}-\text{CH}_2-\text{CH}<$ типа *KAA'X* к рацемической диастереомерной *dl*-форме. Соответственно вещество I с т.пл. $103-104^\circ$ и спектром типа *KABX* может быть отнесено к рацемической диастереомерной *d,d*-форме.

Таким образом, в данной работе подтверждено, что образование теломеров в реакции Меервейна имеет общее значение и излишними оказываются предположения, что соли меди якобы препятствуют росту мономерного радикала. Показано, что в случае теломеризации акрилонитрила хлоридами арилдиазониев образуются оба возможных рацемата диасте-

реомеров теломеров с $n = 2$. Дальнейшее изучение теломеризации и стереохимии реакции Меервейна открывает новые возможности для более глубокого понимания ее механизма.

Теломеризация акрилонитрила хлористым *о*-толилдiazонием. К смеси 100 мл акрилонитрила, 150 мл ацетона, 60 мл H_2O , 7,5 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 40 г CH_3COONa прилит по каплям, при

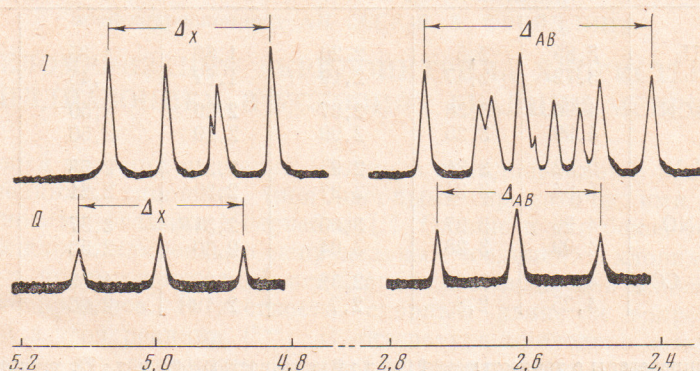


Рис. 1

сильном перемешивании раствор хлористого *о*-толилдiazония, полученный из 32 г *о*-толуидина и 21 г $NaNO_2$. Температура реакционной смеси при этом поднималась до 40–45°. После окончания выделения газа смесь разбавлена водой и экстрагирована бензолом. Бензольная вытяжка промыта несколько раз водой и высушена над $CaCl_2$. После удаления бензола остаток быстро перегнан в вакууме. Получены грубые фракции: I — до 150°/1 мм 20 г и II — 150–180°/1 мм 9 г. При повторной перегонке в вакууме первой фракции было получено 8 г (16% от теории, считая на взятый *о*-толуидин) аддукта, т.кип. 90–91°/1 мм, n_D^{20} 1,5363, d_4^{20} 1,1245.

Найдено %: C 66,52; H 5,60
 $C_{10}H_{10}NCl$. Вычислено %: C 66,85; H 5,57

Из второй фракции после прибавления спирта выпали кристаллы рацемической диастереомерной модификации теломера $n = 2$, с т.пл. 103–104° (после перекристаллизации из спирта), выход 3 г (4,5% от теории).

Найдено %: C 67,17; H 5,69; Cl 15,18; N 11,97
 $C_{13}H_{13}N_2Cl$. Вычислено %: C 67,07; H 5,59; Cl 15,09; N 12,04

Мол. вес (криоскопически, в бензоле) найден 228, вычислен 232.

Фильтрат от кристаллов был осветлен перегонкой в вакууме. После прибавления к полученному продукту небольшого количества спирта и охлаждения были получены кристаллы рацемической диастереомерной модификации теломера, $n = 2$, с т.пл. 63–64° (после перекристаллизации из спирта). Выход 0,68 г (1% от теории).

Найдено %: C 66,67; H 5,62; Cl 14,59; N 12,51

Мол. вес найден 227, вычислен 232.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР
 Москва

Поступило
 20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ X. С. Рондестведт мл., Органические реакции, сборн. II, М., 1965, стр. 199.
- ² Ch. S. Rondestvedt jr., O. Vogl, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2313 (1955).
- ³ J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1228 (1956).
- ⁴ G. N. Schrauzer, Ber., **94**, 1891 (1961).
- ⁵ A. Orochov, M. Ascher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., **1963**, 1887.
- ⁶ S. C. Dickermann, D. J. De Souza, N. Jacobson, J. Org. Chem., **34**, 710 (1969).
- ⁷ Р. Х. Фрейлина, Б. В. Копылова, ДАН, **183**, 111 (1968).
- ⁸ Р. Х. Фрейлина, Б. В. Копылова, Л. В. Яшкина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 179.
- ⁹ M. van Gorkom, G. E. Hall, Quart. Rev., **22**, 14 (1968).
- ¹⁰ К. Мислоу, М. Рабан, Избранные проблемы стереохимии, М., 1970, стр. 9.