

УДК 547.412.6+547.639+547.661

ХИМИЯ

Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ, М. А. РОЖКОВА,
член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

РЕАКЦИЯ ЭТИЛЕНА С ДДТ, ИНИЦИИРУЕМАЯ $\text{Fe}(\text{CO})_5$, В СРЕДЕ ИЗОПРОПАНОЛА ИЛИ АЦЕТОНИТРИЛА

В развитие исследования найденной двумя из авторов данной статьи совместно с Н. А. Кузьминой реакции α, α, α -трихлоралифатических соединений с олефинами, инициируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и нуклеофильными добавками⁽¹⁾, мы изучили реакцию с этиленом такого адденда, как 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(*n*-хлорфенил)-этан (ДДТ), содержащего CCl_3 -группу, связанную с бензильной группировкой. Оказалось, что в этом случае выявляются особенности по сравнению с ранее изученными α, α, α -трихлоралканами*.

Так, ДДТ легко присоединяется к этилену под давлением, при 140°, в среде изопропанола или ацетонитрила при инициировании реакции $\text{Fe}(\text{CO})_5$, однако вместо аддукта образуется 2,2,6(7)-трихлор-1-(*n*-хлорфенил)-тетрагидронафталин (ТГН). Выход ТГН (считая на прореагировавший ДДТ) в случае проведения реакции в среде CH_3CN составил 85%, а в *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ — 56%; напротив, конверсия ДДТ в *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ выше (78%), чем в CH_3CN (45%). В *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ более заметно побочное восстановление исходного ДДТ до 1,1-дихлор-2,2-бис-(*n*-хлорфенилэтана) (ДДД).

Специальными опытами показано, что в отсутствие этилена *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ восстанавливает ДДТ при 140°. Реакция катализируется $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Выход ДДТ близок к количественному.

Строение всех полученных продуктов подтверждено спектрами п.м.р.** Строение ТГН подтверждено также спектрами я.м.р. C^{13} и я.к.р. Cl^{35} . (Не удалось установить, находится ли хлор в положении 6 или 7 ароматического кольца ТГН.)

Кроме того проведено дегидрохлорирование ТГН, причем получен 2,6(7)-дихлор-1-(*n*-хлорфенил)-3,4-дигидронафталин (ДГН), с выходом 86,5% от теоретического. Реакция велась в растворе хлорбензола в присутствии FeCl_3 по методу (7).

Можно предположить, что при реакции ДДТ с этиленом ТГН и ДДД образуются по следующей схеме:

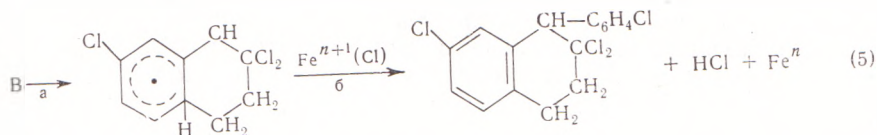
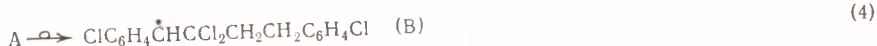
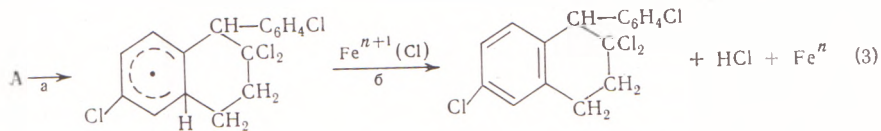
Схема 1 ***



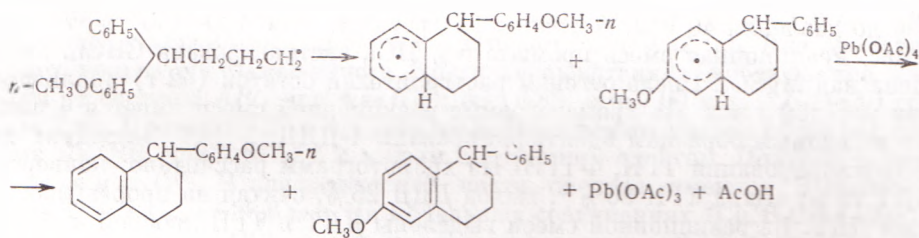
* Предварительные результаты, полученные нами при изучении реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ с пропиленом и гексеном-1, инициируемой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде изоамилового спирта, показывают, что если CCl_3 -группа непосредственно связана с ароматическим ядром, то устойчивый радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2$ стабилизируется либо отрывом водорода от изоамилового спирта с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, либо димеризацией и последующим дехлорированием с образованием смесей $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2)_2$ и $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Аддукты с олефинами не были обнаружены. Побочно образуются $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ -изо.

** Авторы приносят свою благодарность В. И. Достоваловой за полученные ею спектры я.м.р. и участие в их обсуждении и интерпретации. Спектры п.м.р. H^1 получены для 50% раствора вещества в CCl_4 , эталон гексаметилдисилоксан, спектрометр «Хитачи — Перкин — Эльмер», R-20, 60 Мгц. Спектры я.м.р. C^{13} с подавлением СН-взаимодействий получены для 50% раствора вещества в CHCl_3 , спектрометр «Брукер», НХ-90. Химические сдвиги приводятся относительно тетраметилсилана.

*** Fe^n и $\text{Fe}^{n+1}(\text{Cl})$ символизируют наличие в реакционной смеси двух комплексов железа в разном валентном состоянии⁽²⁾.



Рассмотрим стадии схемы 1. На стадии (3) или (5) происходит циклизация арилбутильных радикалов. В литературе известны примеры такой циклизации (^{3,4}). Так, при окислении 5-(*n*-метоксифенил)-5-фенилвалериановой кислоты тетраацетатом свинца (³) промежуточный радикал циклизовался по схеме:

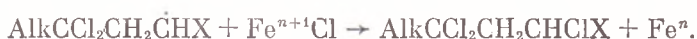


Аналогично протекала циклизация *n*-нитрофенилбутильного радикала при окислении CuCl_2 . Следует отметить, что в последнем случае главным направлением был отрыв хлора этим радикалом, а циклизация до 6-нитро-1,2,3,4-тетрагидронафталина проходила лишь в незначительной степени (⁴). Наличие заместителя в *n*-положении фенильного ядра мало сказывается на обсуждаемой циклизации (³).

На стадии (4) представлена 1,4-миграция арила. 1,4-переход арильных групп известен на единичных примерах (⁵). Стадия (4), включающая такой переход, представляется в данном случае вероятной, так как приводит к образованию устойчивого бензильного радикала, стабилизированного соседней CCl_2 -группой. Перегруппировка А в В находится в соответствии с закономерностью, сформулированной в результате изучения радикальных внутримолекулярных перегруппировок в полихлоралкильных радикалах: перегруппировка течет в сторону образования наиболее устойчивого радикала (⁶). Другим доводом в пользу 1,4-миграции арила может явиться то, что радикал А должен был бы легко отрывать хлор от Fe^{n+1}Cl , как это наблюдалось на многочисленных примерах реакций $\text{AlkCCl}_2\text{CH}_2\text{CNH}$ -радикалов в сравнимых условиях, а также на примере *n*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CNH}_2$ -радикала (4). Напротив, бензильный радикал В не способен к такому отрыву и этим может объясняться, что внутримолекулярная циклизация становится главным направлением реакции ДДТ с этиленом. Аналогичной перегруппировки можно ожидать и для упомянутого выше 4-(*n*-метоксифенил)-4-фенилбутильного радикала (³), хотя авторы и не рассматривают такой возможности. Однако из-за того, что положение хлора в ароматическом ядре тетрагидронафталина не установлено, о перегруппировке можно говорить лишь предположительно.

Интересной особенностью рассматриваемой внутримолекулярной циклизации является то, что для всех ранее изученных нами реакций

$\text{AlkCCl}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{NH}$ -радикалов на стадии передачи цепи осуществлялась окислительно-восстановительная передача хлора от соединения железа к радикалу по схеме



В данном случае протекает перенос электрона от радикала к соединению железа (стадии (3) или (5) схемы 1).

Следует подчеркнуть также, что образование продуктов внутримолекулярной диклизации рассматривается как доказательство наличия 4-арил-бутильных радикалов ⁽³⁾. Изученная нами реакция α, α, α -трихлор- β, β -диарилэтана с этиленом, инициируемая $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в среде изопропанола, является новым удобным методом генерирования различных 4-арил-3,3-дихлор-бутильных радикалов, наряду с методами окисления замещенных 5-арил-валериановых кислот или альдегидов, широко описанных в литературе для изучения свойств аналогичных арилбутильных радикалов.

Экспериментальная часть

1. Реакция ДДТ с этиленом, инициируемая $\text{Fe}(\text{CO})_5$. а) В среде *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. В эмалированный автоклав емкостью 0,25 л помещены: 100 ммол. ДДТ, 1,2 моля *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ и 5 ммол. $\text{Fe}(\text{CO})_5$; введен этилен до давления 40 атм. Автоклав нагревался при 130–140° в течение 6 час. Реакционная смесь промыта 5% HCl , экстрагирована CHCl_3 , высушена над MgSO_4 . После отгонки растворителей остаток (42 г) анализирован методом г.ж.х. На хроматограмме реакционной смеси имеется 4 пика. По известным образцам идентифицированы 1-ДДД, 2-ДДТ, 3-продукт дегидрохлорирования ТГН, 4-ТГН. Из хроматограмм рассчитано: конверсия ДДТ 78%; выход ТГН 56% *, выход ДДД 25%, считая на прореагировавший ДДТ. Из реакционной смеси выделены ДДТ и ТГН дробной кристаллизацией. Из гексана выпадает смесь ДДД и ДДТ. Фильтрат упарен и растворен в абс. этаноле. Из этанола выделен ТГН с т. пл. 91–92°.

Найдено %: С 55,58; Н 3,64; Cl 40,77
 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$. Вычислено %: С 55,52; Н 3,49; Cl 40,97

Мол. вес найден 317, вычислен 346.

В спектре п.м.р. этого соединения в фенильной области имеется плохо разрешенный мультиплет, в котором присутствует симметричная группа линий с центром при $\delta_{\text{Al}} = 7,20$ м.д. Оставшаяся группа линий не противоречит типу *ABC* для трехзамещенного фенила **. Кроме того, в спектре наблюдается уширенный синглет при $\delta_{\text{CH}} = 4,62$ м.д. и плохо разрешенная система *AA'BB'* от протонов $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ с $\delta_{\text{CH}_2} = 3,10$, $\delta_{\text{CH}_2\text{Ar}} = 2,67$ м.д. Спектры я.к.р. Cl^{35} и я.м.р. C^{13} также согласуются с предлагаемым строением ТГН. В спектре я.к.р. Cl^{35} имеются линии 34,755 и 35,000 Мгц (Cl — ароматический) и 35,364; 36,330 Мгц (CCl_2). В спектре я.м.р. C^{13} имеется 10 линий в фенильной области и 4 — в алифатической: $\delta_{\text{CH}} = 60,4$; $\delta_{\text{CCl}_2} = 90,9$; $\delta_{\text{CH}_2} = 40,1$; $\delta_{\text{CH}_2\text{Ar}} = 28,0$ м.д. ***.

б) В среде ацетонитрила. Опыт проведен и обработан аналогично предыдущему, но вместо *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ взято 1,2 моля CH_3CN . Остаток после отгонки легколетучих веществ (35,3 г) содержит по данным г.ж.х. 4 вещества. Конверсия ДДТ 45%; выход ТГН 85%; выход ДДД 7%, считая на

* Независимым путем показано, что в условиях хроматографии ДГН образуется из ТГН в результате термического дегидрохлорирования. Выход указан на сумму ДГН + ТГН.

** Для сравнения получен спектр п.м.р. для ДДТ: спектр содержит в фенильной области ($\delta = 7,35$ м.д.) симметричный уширенный кватер *AA'BB'* $\delta_{\text{AB}} = 0,4$ м.д. и уширенный синглет с $\delta_{\text{CH}} = 5,05$ м.д.

*** В процессе обсуждения структуры были получены спектры я.м.р. C^{13} модельных соединений: $(\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CCl}_2$: $\delta_{\text{CCl}_2} = 89,0$; $\delta_{\text{CH}_2} = 38,8$; $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 50,4$ м.д. и $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$: $\delta_{\text{CCl}_3} = 99,00$; $\delta_{\text{CH}_2} = 56,38$; $\delta_{\text{CH}_2\text{Ar}} = 32,08$ м.д. от ТМС.

прореагировавший ДДТ. Получен ТГН, совпадающий с продуктом из опыта 1а) по температуре плавления, анализу и спектрам я.м.р. H^1 и C^{13} .

2. Восстановление ДДТ изопропанолом в присутствии $Fe(CO)_5$. В эмалированный автоклав помещены 100 ммол. ДДТ, 1,2 моля *изо*- C_3H_7OH и 5 ммол. $Fe(CO)_5$. Автоклав нагрет при 135° в течение 6 час. Из реакционной смеси получено 26,1 г ДДД с т. пл. $107-108^\circ$. Лит. данные (8): $110-111^\circ$. Выход 91% от теоретического. В спектре п.м.р. этого соединения имеется сигнал при $\delta_{Ar} = 7,25$ м.д. от фенильных протонов (тип $BB'CC'$) с практически нулевым сдвигом и 2 дублета от протонов $CHCHCl_2$ при $\delta_{CH} = 4,47$, $\delta_{CHCl_2} = 6,23$ м.д., $J_{AX} = 7,5$ гц.

3. Дегидрохлорирование 2,2,6(7)-трихлор-(*n*-хлорфенил)-тетрагидронафталина. В растворе 60 мл хлорбензола нагревалось при $90-95^\circ$ 12 ммол. ТГН в присутствии 0,4 ммоль $FeCl_3$ в течение 4 час. Выделен 2,6(7)-дихлор-(*n*-хлорфенил)-дигидронафталин 3,2 г (86,5% от теоретического) с т. кип. $155-160^\circ$ при 0,1 мм. Т. пл. $66-68^\circ$ (из этанола).

Найдено %: C 61,91; H 3,67; Cl 34,16
 $C_{16}H_{11}Cl_3$. Вычислено %: C 62,07; H 3,58; Cl 34,35

В спектре п.м.р. этого соединения в фенильной области произошло разделение сигналов дизамещенного фенильного кольца и трехзамещенного 3,4-дигидронафталинового. Для дизамещенного фенила наблюдается симметричный уширенный квадруплет с центром $\delta_{Ar} = 7,22$ м.д. Для ароматического кольца трехзамещенного 3,4-дигидронафталина наблюдаются сигналы от системы ABC при $\delta = 6,40$; $\delta = 6,86$; $\delta = 7,00$ м.д. $J_{AB} = 10$ гц; $J_{AC} = 2$ гц. Протоны 3,3- и 4,4-дигидронафталинового кольца образуют систему $AA'BB'$ при 2,87 м.д. с малым внутренним сдвигом. Получен также спектр я.м.р. C^{13} . В алифатической части спектра имеются 2 сигнала: $\delta_{CH_2} = 32,4$; $\delta_{CH_2Ar} = 28,6$ м.д. На модельных соединениях $(ClCH_2CH_2CCl=)_2$ и $(ClCH_2CH_2CH_2CH_2CCl=)_2$ установлено, что сигнал от CCl - (соответственно 128,4 и 129,5 м.д.) попадает в фенильную область спектра.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1198; там же, 1970, 2343. ² Р. Х. Фрейдлина, Н. А. Григорьев и др., ДАН, 205, 602 (1972). ³ D. J. Davies, C. Warning, J. Chem. Soc., C, 1968, 1865. ⁴ Б. В. Конылова, Л. В. Яшкина, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 976. ⁵ S. Winstein, R. Neck et al., Experientia, 12, 138 (1956). ⁶ Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, М. Я. Хорлина, Усп. хим., 31, 19 (1962). ⁷ В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1252. ⁸ Н. Н. Мельников, В. А. Набоков, Е. А. Покровский, ДДТ, свойства и применение, М., 1954, стр. 111.