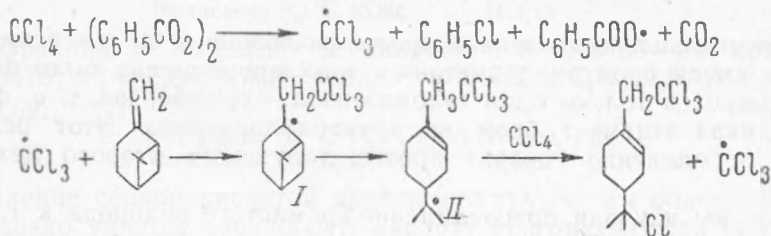


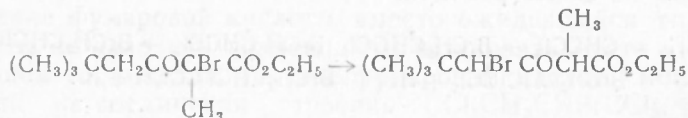
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Л. И. ЗАХАРКИН  
О ПЕРЕГРУППИРОВКЕ В СВОБОДНОМ РАДИКАЛЕ В РАСТВОРЕ

По вопросу о возможности наступления перегруппировки в свободном радикале в растворе в литературе имеются противоречивые данные. В 1936 г. была описана перегруппировка изопропильного радикала в *n*-пропильный<sup>(1)</sup> ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ). Эти данные, однако, были подвергнуты сомнению М. С. Харашем и сотрудниками<sup>(2)</sup>, по опытам которых алкильные радикалы в растворе не изомеризуются. В дальнейшем Урри и Хараш<sup>(9)</sup> сообщили о перегруппировке в неофильном радикале ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), образующемся при действии на неофилхлорид бромистого фенилмагния в присутствии хлористого кобальта. Неясность механизма этой реакции<sup>(10)</sup> делает, однако, вывод о наступлении перегруппировки в свободном радикале недостаточно надежным.

Дьюар в своей монографии<sup>(3)</sup> обосновывал невозможность изомеризации радикала тем, что при этом не может образоваться  $\pi$ -комплекс. Представление о неизомеризуемости радикалов настолько прочно укоренилось, что в тех случаях, когда такую перегруппировку можно было бы предположить, авторы стараются найти иную трактовку наблюдаемому явлению. Так например, присоединение  $\text{CCl}_4$  к  $\beta$ -пинену в присутствии перекиси бензоила<sup>(5, 4)</sup> авторы<sup>(5)</sup> трактуют как 1,4-присоединение, в то время когда здесь естественнее предположить изомеризацию первоначально образующегося радикала I во II по схеме



Более того, отсутствие перегруппировки в неопентильном остатке при действии натрия на неопентилхлорид было использовано в качестве доказательства радикального механизма реакции Вюрца<sup>(11)</sup>. Точно так же тот факт, что при изомеризации  $\alpha$ -бромидов в  $\gamma$ -бромид



неопентильная группировка не изменяется, был использован в качестве довода в пользу радикального механизма этой перегруппировки<sup>(6)</sup>.

В настоящем сообщении мы описываем перегруппировку радикала  $\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{X}$  в  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CHClCH}_2\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{Br}, \text{CCl}_3$ , которую мы наблюдали при изучении реакций присоединения бромтрихлорметана и бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропену в присутствии перекиси бензоила.

Присоединение бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропилену в присутствии перекиси бензоила должно было, казалось, привести к получению соединения строения  $\text{CCl}_3\text{CHBrCH}_2\text{CCl}_3$ . На самом деле реакция прошла сложнее с образованием серии продуктов, из которых удалось выделить в индивидуальном виде вещества строения  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCCl}_2\text{Br}$  и соединение состава  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br}$ .

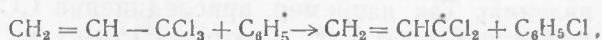
II

Образование продукта II может быть понято при допущении перегруппировки в промежуточно образующемся радикале  $\text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CCl}_3$ , а вся реакция представлена следующим образом:

1.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}} + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ .
2.  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}} + \text{BrCCl}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{CCl}_3\dot{\text{C}}$ .
3.  $\text{CCl}_3\dot{\text{C}} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$ .
4.  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ .
5. а)  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 + \text{BrCCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCCl}_2\text{Br} + \text{CCl}_3\dot{\text{C}}$ ;  
 б) \*  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHCCl}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CCl}_2 + \text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$
6.  $\text{ClCH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3 + \text{BrCCl}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br} + \text{CCl}_3\dot{\text{C}}$ .
7.  $\text{CCl}_3\dot{\text{C}} + \text{CCl}_3\dot{\text{C}} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CCl}_3$ .

Как видно из схемы, на стадии 4 происходит изомеризация радикала  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCCl}_3$  в радикал  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ .

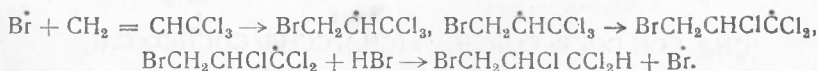
Второй вероятный механизм этой реакции мог бы состоять в том, что образовавшийся при распаде перекиси фенильный радикал реагировал бы не с бромтрихлорметаном, а с трихлорпропиленом, отнимая подвижный хлор из трихлорметильной группы по схеме:



давая начало радикалу  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ , исходя из которого можно было бы получить те же самые продукты, как и по первому механизму.

В специально поставленном опыте разложения 50 г перекиси бензоила в смеси бромтрихлорметана и трихлорпропилена было найдено, что образуется только один галоидбензол — бромбензол, т. е. фенильный радикал отнимает бром из бромтрихлорметана. Этот результат вполне определенно говорит против допущения второго механизма реакции.

Далее мы изучили присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропилену в присутствии перекиси бензоила. Образующийся легко и с хорошим выходом продукт состава  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{Br}$  оказался 1,1,2-трихлор-3-бромпропаном; его образование также могло произойти в результате изомеризации промежуточно образовавшегося радикала, как это представлено на схеме реакции:

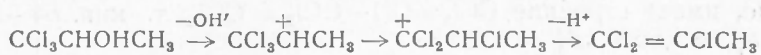


Подобное поведение трихлорметильной группы по соседству с радикальным углеродом формально аналогично ее поведению при реакции дегидратации 1,1,1-трихлорпропанола-2<sup>(8)</sup>, которая происходит с пере-

\* Этот процесс, возможно, течет в две стадии:

- б)  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CCl}_2 + \text{Cl}\cdot$ ;
- в)  $\text{CCl}_3\text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CCl}_3\dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{Cl}$ .

группировкой: с образованием 1,1,2-трихлорпропилена-1. Такое течение процесса может быть описано схемой:



с перегруппировкой катиона  $\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}_3\text{CHCH}_3$  в  $\overset{+}{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$ .

### Экспериментальная часть

Присоединение бромтрихлорметана к 1,1,1-трихлорпропилену. 1,1,1-трихлорпропилен получен действием спиртового раствора КОН на 1,1,1,3-тетрахлорпропан, как это описано А. Н. Несмеяновым, Р. Х. Фрейдлиной и В. И. Фирстовым (?), или на 1,1,1-трихлор-3-бромпропан. Раствор 30 г трихлорпропилена и 2,5 г перекиси бензоила в 200 г бромтрихлорметана нагревался в течение 4,5—5 час. на кипящей водяной бане. Из ряда опытов (всего из 109 г трихлорпропилена) было получено 160 г продуктов реакции, при разгонке которых были выделены фракции: А) 47—49° при 3,5 мм 45 г; Б) 55—60° при 3,5 мм 28 г; В) 90—100° при 3,5 мм 43 г; остаток 37 г.

Из фракции А после фракционированной перегонки из колбы с дефлегматором Вигре выделено соединение с т. кип. 44,5—45° при 3 мм;  $n_D^{20} = 1,5172$ ;  $d_4^{20} = 1,5607$ .  $MR_D$  найдено 44,30. Для  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$   $MR_D$  вычислено 44,52.

Найдено %: С 20,81, 20,77; Н 1,43, 1,43; Cl 77,30, 77,14  
Вычислено %: С 21,00; Н 1,31; Cl 77,68

Омыление этого соединения серной кислотой дает с хорошим выходом янтарную кислоту с т. пл. 185—186°, т. пл. смешанной пробы 185—186°. Этим устанавливается строение выделенного соединения как 1, 1, 1, 4, 4-пентахлорбутена-3.

Из фракции Б выделено вещество с т. кип. 52,5—53,5° при 3 мм;  $n_D^{20} = 1,5400$ ;  $d_4^{20} = 1,9008$ .  $MR_D$  найдено 43,08. Для  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{Br}$   $MR_D$  вычислено 43,28. Строение его ближе не исследовано.

Найдено %: С 13,91, 13,94; Н 1,14, 1,15  
Вычислено %: С 13,80; Н 1,15

Из фракции В выделено соединение с т. кип. 93—94° при 3 мм;  $n_D^{20} = 1,5478$ ;  $d_4^{20} = 1,8859$ .  $MR_D$  найдено 57,91. Для  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_6\text{Br}$   $MR_D$  вычислено 57,62.

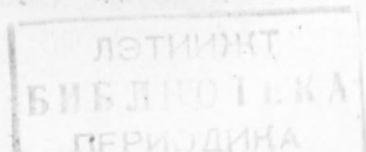
Найдено %: С 14,75, 14,82; Н 1,06, 1,03  
Вычислено %: С 14,00; Н 0,87

Омыление серной кислотой происходит трудно и с большими потерями, однако удается изолировать кислоту, возгоняющуюся при нагревании; т. пл. в запаянном капилляре 283—284°, смешанной пробы с фумаровой кислотой 284—285°.

Найдено %: С 41,50, 41,70; Н 3,52, 3,57  
С<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 41,38; Н 3,44

Получение фумаровой кислоты вместо ожидавшейся галоидянтарной кислоты не дало нам возможности установить место атома брома в полученном соединении, так как фумаровая кислота могла образоваться как из соединения строения  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHBrCCl}_3$ , так и из  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCCl}_2\text{Br}$ . Нам казалось, что выбор между этими двумя формулами можно будет сделать изучением реакции дегидрогалогидрирования этого вещества под действием спиртовой щелочи. В первом случае можно было ожидать получения веществ строения  $\text{CCl}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CCl}_3$  или  $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CBr} = \text{CCl}_2$ , во втором случае должен получиться диен строения  $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$ , не содержащий брома.

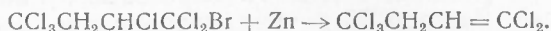
При действии спиртового раствора КОН при 0° на наше соедине-



ние получен единственный продукт реакции, который не содержит брома; по составу это соединение является пентахлорбутadiеном и, очевидно, имеет строение  $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ; т. кип.  $54-55^\circ$  при 3,5 мм;  $n_D^{20} = 1,5620$ ;  $d_4^{20} = 1,6142$ .

Найдено %: Cl 78,61, 78,32  
 $\text{C}_4\text{HCl}_5$ . Вычислено %: Cl 78,36

Для доказательства положения одиночного хлора в гексахлорбромбутане, который может находиться или рядом с  $\text{CCl}_3$ -группой, или с  $\text{CCl}_2\text{Br}$ -группой, исследуемое соединение нагревалось с цинковой пылью в абс. спирте, в результате был получен 1,1,1,4,4-пентахлорбутен-3, идентичный с пентахлорбутеном, выделенным из первой фракции:



Таким образом, изучаемый гексахлормонобромбутан имеет строение 1,1,1,3,4,4-гексахлор-4-бромбутана.

Присоединение бромистого водорода к 1,1,1-трихлорпропилену. В раствор 25 г трихлорпропилена и 0,5 г перекиси бензоила в 50 мл четыреххлористого углерода пропускался ток бромистого водорода при  $50^\circ$ . При перегонке получено 30,2 г (77% теории) вещества с т. кип.  $75-75,5^\circ$  при 9 мм;  $n_D^{20} = 1,5290$ ;  $d_4^{20} = 1,8322$ .  $MR_D$  найдено 38,15. Для  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{Br}$ \*  $MR_D$  вычислено 38,42.

Найдено %: C 16,05, 16,14; H 1,77, 1,75  
Вычислено %: C 15,92; H 1,78

При дегидрогалогенировании этого соединения спиртовой щелочью при  $0^\circ$  происходит отщепление бромистого водорода и образуется соединение с т. кип.  $126-127^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4840$ ;  $d_4^{20} = 1,3843$ .  $MR_D$  найдено 30,07. Для  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$   $MR_D$  вычислено 30,18.

Найдено %: C 25,20, 25,17; H 2,14, 2,18  
 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ . Вычислено %: C 24,84; H 2,06

Полученный трихлорпропилен отличен по константам от четырех описанных из шести возможных трихлорпропиленов. Два неописанных трихлорпропилена должны иметь строение  $\text{CH}_2=\text{CClCHCl}_2$  и  $\text{CHCl}=\text{CHCHCl}_2$ . При озонировании полученного трихлорпропилена и последующем разложении озонида водой без дальнейшего окисления была получена кислота (т. кип.  $92-94^\circ$  при 13 мм; дихлоруксусная кислота  $91-92^\circ$  при 12 мм), которая через хлорангидрид превращена в аниlid с т. пл.  $116-117^\circ$ . Смешанная проба с аниlidом дихлоруксусной кислоты плавится при  $116,5-117^\circ$ .

Таким образом, изучаемый трихлорпропилен имеет строение  $\text{CH}_2=\text{CClCHCl}_2$ , а исходный бромтрихлорпропан, очевидно, имеет строение  $\text{CH}_2\text{BrCHClCHCl}_2$ .

Поступило  
19 IX 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. N. Glazebrook and T. G. Pearson, Journ. Chem. Soc., 1777 (1936).  
<sup>2</sup> M. S. Kharash, S. S. Kane and H. S. Brown, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 526 (1941); 64, 1621 (1942). <sup>3</sup> M. I. S. Dewar, The Electronic Theory of Org. Chem., Oxford, 1950, p. 263. <sup>4</sup> G. Dupont, R. Dulon et G. Clément, Bull. Soc. Chim., 1056, 1115 (1950). <sup>5</sup> D. M. Olroyd, G. S. Fisher and I. A. Goldblat, Journ. Am. Chem. Soc., 72, 2407 (1950). <sup>6</sup> E. B. Reid and R. V. Fortenbaugh, Journ. Org. Chem., 16, 33 (1951). <sup>7</sup> A. H. Несмеянов, Р. X. Фрейдлина и В. И. Фирстов, ДАН, 78, 497 (1951). <sup>8</sup> A. Kirgmann et G. Oestermann, Bull. Soc. Chim., 15, 168 (1948). <sup>9</sup> W. H. Urry and M. S. Kharash, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 1438 (1944). <sup>10</sup> A. L. Wilds and W. B. McCormack, Journ. Org. Chem., 14, 45 (1949). <sup>11</sup> F. C. Whitmore, A. H. Popkin, H. J. Bernstein and J. Wilkins, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 124 (1941).

\* Это соединение впервые получено тем же путем двумя из авторов настоящей статьи и В. И. Фирстовым (?), но строение его не было установлено.