

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Л. И. ЗАХАРКИН

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИХЛОРУГЛЕВОДОРОДАХ

Изучая в последние годы химические превращения предельных и непредельных полигаллоидопроизводных, содержащих трихлорметильную группу [1-4], мы сделали ряд наблюдений, которые наряду с имеющимися литературными данными (5-7) позволяют сформировать некоторые закономерности в химических превращениях указанных соединений. Эти закономерности касаются действия нуклеофильных, электрофильных и радикальных реагентов на трихлорметильную группу в α, α, α -трихлоралканах и $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканах.

К действию нуклеофильных реагентов трихлорметильная группа оказалась инертной. Так, 1,1,1-трихлорпентан не вступает в реакцию ни с аммиаком (при нагревании со спиртовым аммиаком при 140—160° в течение 10 час. или жидким аммиаком при 140° в течение 5 час.), ни с иодистым натрием (при 18-часовом кипячении в ацетоне), ни с натрмалоновым эфиром. Аналогично ведут себя и другие α, α, α -трихлоралканы. В отличие от изучаемых соединений, бензотрихлорид и хлороформ реагируют с нуклеофильными реагентами, например, при реакции с аммиаком образуют бензонитрил (8) и цианистый водород (9), соответственно. При действии нуклеофильных реагентов на $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканы трихлорметильная группа также остается неизменной, в реакцию вступает лишь хлорметильная группа. Так, при действии иодистого натрия на 1,1,1,5-тетрахлорпентан в ацетоновом растворе при 8-часовом кипячении с выходом 90% образуется 1,1,1-трихлор-5-иодпентан; т. кип. 78—79° при 1,5 мм; n_D^{20} 1,5480; d_4^{20} 1,8086; найдено MR_D 52,90, вычислено MR_D 52,70.

Найдено %: С 20,21; 20,01; Н 2,81; 2,80
 $C_5H_8Cl_3I$. Вычислено %: С 19,95; Н 2,64

Строение 1,1,1-трихлор-5-иодпентана подтверждено получением из него при действии цианистого натрия известного 1,1,1-трихлор-5-цианпентана (4). При действии на 1,1,1,5-тетрахлорпентан уксуснокислого калия (нагревание в растворе ледяной уксусной кислоты в течение 18 час., лучше в присутствии небольшого количества иодистого калия) с 86% выходом образуется 1,1,1-трихлор-5-ацетоксипентан; т. кип. 99—100° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,2859; найдено MR_D 50,66, вычислено MR_D 50,78.

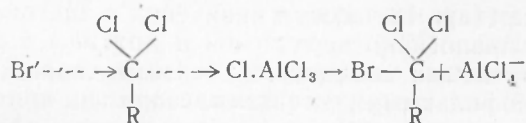
Найдено %: С 35,42; 35,57; Н 4,93; 4,91
 $C_7H_{11}Cl_3O$. Вычислено %: С 35,93; Н 4,75

Строение 1,1,1-трихлор-5-ацетоксипентана доказывалось превращением его с количественным выходом в 1,1,1-трихлор-5-оксипентан;

т. кип. 112—112,5° при 10 мм; n_D^{20} 1,4897; d_4^{20} 1,3431; найдено MR_D 41,20, вычислено MR_D 41,41.

Найдено %: С 31,07; 31,31; Н 4,84; 4,90
 $C_5H_9Cl_3O$. Вычислено %: С 31,38; Н 4,70

Аналогично действуют на $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканы аммиак (⁴), натрмалоновый эфир (⁴), цианистый калий (^{4,5}) и другие нуклеофильные реагенты. Следует отметить, что в зависимости от основности нуклеофильного реагента и условий проведения реакции в большей или меньшей степени происходит дегидрохлорирование за счет трихлорметильной группы. Электрофильные реагенты ведут себя в реакциях с α, α, α -трихлоралканами и $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканами противоположно нуклеофильным реагентам — они в первую очередь действуют на трихлорметильную группу и оставляют неизменной хлорметильную группу. Так, хлористый алюминий и хлорное железо дегидрохлорирует указанные соединения с образованием дихлорвинильных производных строения $CH_3(CH_2)_nCH=CCl_2$ и $ClCH_2(CH_2)_nCH=CCl_2$ (³). С инертностью трихлорметильной группы к нуклеофильным реагентам связана невозможность гидролиза ее в слабокислой, нейтральной или щелочной среде. Положение резко изменяется в сильноокислой среде, где проявляются электрофильные свойства реагента, при действии конц. серной кислоты гладко происходит гидролиз трихлорметильной группы в карбоксильную группу как в α, α, α -трихлоралканах, так и в $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканах (⁶). Точно так же трихлорметильная группа не вступает в обменное разложение с анионом брома при действии бромистого водорода, но такой обмен наступает при одновременном воздействии на нее электрофильного хлористого алюминия, что может быть выражено схемой:



Так, при пропускании бромистого водорода в 1,1,1-трихлорпентан в присутствии небольшого количества хлористого алюминия при 4—5° с высоким выходом образуется 1,1,1-трибромпентан; т. кип. 85—86° при 8 мм, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,9882; найдено MR_D 48,65, вычислено MR_D 48,58.

Найдено %: С 19,41; 19,38; Н 2,98; 2,99
 $C_5H_9Br_3$. Вычислено %: С 19,41; Н 2,91

Подобным же образом в 1,1,1,5-тетрахлорпентане в первую очередь идет обмен галоидов в трихлорметильной группе и образуется 1,1,1-трибром-5-хлорпентан; т. кип. 101—102° при 2 мм; n_D^{20} 1,5655; d_4^{20} 2,0902; найдено MR_D 53,53, вычислено MR_D 53,43.

Найдено %: С 17,31; 17,28; Н 2,28; 2,19
 $C_5H_8Br_3Cl$. Вычислено %: С 17,46; Н 2,32

Очевидно, что такой прием синтеза — воздействием нуклеофильным реагентом на соединения, содержащие CCl_3 -группу, в среде сильной концентрированной кислоты или в присутствии апротной кислоты ($AlCl_3$ и т. п.) может иметь более широкое значение.

Введение атома хлора в α -положение к трихлорметильной группе в значительной степени затормаживает действие электрофильных реагентов. Так, если гидролиз 1,1,1,5-тетрахлорпентана конц.

серной кислотой легко проходит при 80—90°, то для начала выделения хлористого водорода из 1,1,1,2-тетрахлорпентана или 1,1,1,2,5-пентахлорпентана необходима температура 140—160°. Подобное отношение наблюдается при дегидрохлорировании под действием хлорного железа: 1,1,1,5-тетрахлорпентан отщепляет хлористый водород при 30—50°, а 1,1,1,2,5-пентахлорпентан отщепляет хлористый водород при 100—120° с образованием 1,1,2,5-тетрахлорпентана-1 (выход 73%); т. кип. 92—93° при 8 мм; n_D^{20} 1,5113; d_4^{20} 1,4121; найдено MR_D 44,15, вычислено MR_D 44,29.

Найдено %: С 28,68; 28,67; Н 2,78; 2,95; Cl 68,33
 $C_5H_6Cl_4$. Вычислено %: С 28,84; Н 2,88; Cl 68,27

1,1,1,2-тетрахлорпентан (т. кип. 72—73° при 8 мм; n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,3339; найдено MR_D 44,93, вычислено MR_D 44,76) и 1,1,1,2,5-пентахлорпентан (т. кип. 121—122° при 12 мм; n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,4807; найдено MR_D 49,67; вычислено MR_D 49,63) получены присоединением хлора при охлаждении, соответственно, к 1,1-дихлорпентену-1 и 1,1,5-трихлорпентену-1.

Действие радикальных и атомных реагентов на соединения, содержащие трихлорметильную группу, изучено на примере реакции 1,1,1,5-тетрахлорпентана с бромистым фенилмагнием в присутствии хлористого кобальта, с никелем Ренея и мелкоизмельченной медью. Во всех случаях реакция происходила за счет трихлорметильной группы, хлорметильная группа остается неизменной. 1,1,1,5-тетрахлорпентан в отсутствие солей кобальта не реагирует с бромистым фенилмагнием. В присутствии хлористого кобальта, который, как известно ⁽¹⁰⁾, направляет реакцию магниорганических соединений с галоидопроизводными по радикальному механизму, 1,1,1,5-тетрахлорпентан с бромистым фенилмагнием образует смесь продуктов; из которой выделены два основных продукта реакции: дифенил и 1,5,5,6,6,10-гексахлордекан. Продуктов реакции за счет хлорметильной группы не обнаружено. Реакцию можно представить согласно ⁽¹⁰⁾ следующим образом:



При действии никеля Ренея на 1,1,1,5-тетрахлорпентан в этиловом спирте при 2-часовом кипячении был получен с 37% выходом 1,5,5,6,6,10-гексахлордекан наряду с исходным 1,1,1,5-тетрахлорпентаном.

Аналогичным образом действует на 1,1,1,5-тетрахлорпентан мелкоизмельченная медь при нагревании.

В одном из патентов показано ⁽⁷⁾, что при гидрировании 1,1,1,5-тетрахлорпентана с платиновым катализатором в присутствии аммиака в качестве основания образуется 1,5,5,6,6,10-гексахлордекан, а хлорметильная группа, повидимому, не затрагивается. Строение 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана доказано нами превращением его в $HOOC(CH_2)_{10}COOH$. Интересно отметить, что гетеролитические реакции — нуклеофильного замещения хлора в хлорметильной группе и действия электрофильных реагентов на трихлорметильную группу в изучаемых полихлоруглеводородах — текут почти однозначно, с высоким выходом продукта реакции. Гомолитические превращения трихлорметильной группы текут более сложно с образованием ряда продуктов реакции. Высшие α, α, α -тетрахлоралканы с числом углеродных атомов 7, 9 и 11 ведут себя в отно-

шении изученных реагентов вполне аналогично 1,1,1,5-тетрахлорпентану. Иначе себя ведет в ряде реакций 1,1,1,3-тетрахлорпропан. Так, при действии на него цианистого натрия, сернистого натрия и других нуклеофильных реагентов не удается осуществить обмен хлора в хлорметильной группе, вместо этого обычно наступает реакция дегидрохлорирования с образованием смеси изомерных трихлорпропиленов и продуктов их дальнейшего превращения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН, 78, 717 (1951); Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 503. ² А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН, 81, 199 (1952). ³ А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 988. ⁴ А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 36. ⁵ R. Joyce, Am. пат. 2425426; Chem. Abstr., 41, 7409 (1947). ⁶ R. Joyce, Am. пат. 2398430, Chem. Abstr., 40, 3768 (1946). ⁷ Англ. пат. 652768; Chem. Abstr., 46, 1577 (1952). ⁸ H. Limpriecht, Chem. Ann., 135, 82 (1865). ⁹ A. W. Hofmann, *ibid.*, 144, 116 (1867). ¹⁰ M. S. Kharasch, E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc., 63, 2316 (1941).