

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Физико-химический институт им. А. В. Богатского

На правах рукописи

Фадель Мохамед Абу-бакер

УДК 547.678.2

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ 1,2-ДИГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ
АЦЕНАФТЕНА

02.00.03 Органическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Одесса 1993

№ 20020

Работа выполнена на кафедре органической химии Одесского государственного университета имени И. И. Мечникова.

Научный руководитель: Доктор химических наук
Аникин В. Ф.

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Жилина Э. И.

Кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Пастушок В. Н.

Ведущее учреждение: Одесский политехнический университет

Защита диссертации состоится 4 февраля 1994 года в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета шифр Д 016.58.02 при Физико-химическом институте им. А. В. Богатского АН Украины.

Адрес: 270080, Одесса, Черноморская дорога, 86

Физико-химический институт им. А. В. Богатского АН Украины

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-химического института им. А. В. Богатского АН Украины.

Автореферат разослан 30 декабря 1993 года

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат химических наук

Л. А. Литвинова

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00802882 (S)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель работы. Аценафтен, занимающий третье место по содержанию в каменноугольной смоле (1.8%)—сравнительно недорогое и доступное сырье для химической промышленности. На сегодняшний день он все еще не находит широкого применения, хотя в области химии аценафтена и его производных ведутся интенсивные исследования.

1,2-Дигалогенпроизводные аценафтена являются исходными продуктами для синтеза различных 1,2-производных: диолов, их сложных и простых эфиров, эпоксидов, карбонильных соединений и т.п. Традиционно для получения последних используют 1,2-дибромпроизводные. Разработка методов получения более дешевых 1,2-дихлоридов определенных конфигураций сдерживается отсутствием таких соединений среди производных аценафтена. До настоящего времени описаны лишь Z- и E-1,2-дихлораценафтены.

С другой стороны, синтез и установление конфигурации ряда замещенных в ядре Z- и E-1,2-дихлоридов позволил бы провести изучение электрофильного присоединения к соответствующим замещенным аценафтилена для выяснения механизма этой реакции, т.к. последние являются удобными модельными соединениями для этой цели.

Наряду с вышеизложенным отсутствуют удобные методы получения галогензамещенных аценафтилена, которые могут выступать в качестве предшественников большого числа 1,2-производных.

Сказанное определило цель работы: синтез и установление конфигурации галогензамещенных в ядре 1,2-дихлораценафтена и разработка методов получения галогензамещенных аценафтилена.

Научная новизна. Доказано, что присоединение молекулярного хлора к 5-бром-, 5-хлор-, 5-фтор-, 5,6-дибром-, 5,6-дихлор- и 3,5,6-трибромзамещенным аценафтилена протекает нестереоспецифично с образованием смеси диастереомерных 1,2-дихлоридов, из которой выделены Z-1,2-дихлорпроизводные соответствующих галогензамещенных аценафтена.

Показано, что при действии на 5-бром-, 5-хлор-, 5-фтор-, 5,6-дибром-, 5,6-дихлор- и 3,5,6-трибромаценафтилены $\text{SOCl}_2 - \text{MnO}_2$ в ТГФ основными продуктами являются галогензамещенные E-1,2-дихлораценафтена.

Установлено, что введение галогенов в ароматическое ядро молекулы Z-аценафтендиола-1,2 снижает его реакционную способность

в реакции хлордегидроксилирования соляной кислотой. В отличие от незамещенного диола, его 5-галогензамещенные образуют E-1,2-дихлориды и галогензамещенные аценафтиленона-1(2H), выходы которых увеличиваются в ряду $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$.

Впервые показано, что при действии на Z-аценафтендиол-1,2 и Z-5-бромаценафтендиол-1,2 хлористого тионила основной реакцией является образование циклических сульфитов. Этим объясняются неудачные попытки превращения названных диолов в дихлориды.

Впервые синтезированы 11 новых соединений, доказана конфигурация шести стереоизомерных пар производных 1,2-дихлораценафтена. Их конфигурационная принадлежность установлена методами дипольных моментов (ДМ), ПМР спектроскопии, кинетическими измерениями.

Впервые оценена реакционная способность галогензамещенных Z- и E-1,2-дихлораценафтена в реакции дегидрохлорирования в 1-PrOK - 1-PrOH. Показано, что установленные закономерности "структура-скорость реакции" могут служить тестом для подтверждения конфигурации 1,2-дихлорида.

Установленные кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлоридов свидетельствуют о характере механизмов элиминирования HCl, близких к E1cB для E-изомеров и E2 - для Z-изомеров с анионоподобными переходными состояниями.

Практическая ценность. Предложен способ получения аценафтилена и его моно-, ди- и тригалогензамещенных в ядре из E-1,2-дибромидов - доступных продуктов фотохимического бромирования галогензамещенных аценафтена.

Предложены надежные методы получения и идентификации шести диастереомерных пар галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена, которые могут быть использованы в качестве эталонных соединений при исследовании стереохимии присоединения хлора к галогенаценафтиленам, изучении реакций замещения и элиминирования, разработке методов функционализации аценафтена вместо соответствующих 1,2-дибромидов, а также при разработке способов получения 1,2-дихлоридов методами прямого хлорирования галогенаценафтенов.

Автор выносит на задату:

- методы синтеза галогензамещенных Z- и E-1,2-дихлорпроизводных аценафтена;
- результаты установления конфигурации Z- и E-1,2-дихлорпроизводных аценафтена;
- кинетические закономерности реакций дегидрохлорирования гало-

гензамещенных Z- и E-1,2-дихлораценафтен;
- методы получения 5-,5,6- и 3,5,6-галогензамещенных аценафтилена.

Публикации. По результатам исследования опубликованы 2 статьи, 3 тезисов докладов, депонирована рукопись статьи.

Атробация работы. Основные положения работы доложены на XVII Украинской конференции по органической химии (Тернополь, 1992 г.) и 48-я научной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников Одесского госуниверситета (1993 г.).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, двух глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 3 рисунка, 3 приложения. Каждая из глав включает литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, в которой приводится описание условий синтеза и деталей исследований. В приложения вынесены первичные данные кинетических измерений, исходные данные для определения экспериментальных и расчетных величин дипольных моментов, а также данные масс-спектров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Синтез и установление конфигурации галогензамещенных Z- и E-1,2-дихлораценафтена

Мы установили, что при хлорировании 5-бром-, 5-хлор- и 5-фтораценафтиленов могут быть выделены Z-1,2-дихлориды с выходами 14-15%. Они не являются единственными продуктами хлорирования. ТСХ всегда обнаруживаются два продукта присоединения с разными значениями R_f (табл.1), как оказалось в дальнейшем, - Z- и E-изомеры.

Для получения достоверного заключения о конфигурации при использовании метода ДМ необходимо было иметь пару Z- и E-диастереомеров. Относительные величины экспериментально определенных ДМ позволили бы отнести более полярный 1,2-дихлорид к Z-изомеру. После синтеза E-дихлоридов (VI-VIII) и измерения их ДМ заключение о конфигурации соединений (XVI-XVIII) стало вполне определенным (табл.2).

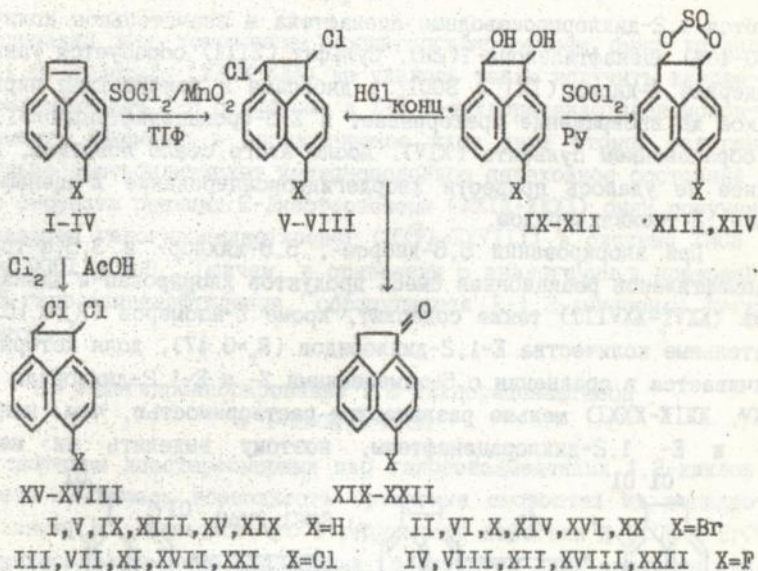
E-1,2-Дихлораценафтен (V), ранее получен хлордегидроксилированием Z-аценафтендиола-1,2. Оказалось, что таким же методом могут быть получены E-1,2-дихлориды (VI-VIII) из соответствующих диолов (X-XII). Однако, введение галогена в ароматическое ядро, с одной стороны, замедляет реакцию, а, с другой, приводит к образованию продуктов кислотной дегидратации - 5-галогензамещенных аценафтиленона-1(2H) (XX-XXII), количество которых увеличивается

Выходы и константы Z- и E-1,2-дихлораценафта и их 5-, 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных

Таблица 1
5-, 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных

Вещество	Способ получения	Выход,* %	R _r (гексан)	Т. пл., °C
Z-5-Бром-1,2-дихлораценафтен (XVI)	A	16	0.26	109.5-110
E-5-Бром-1,2-дихлораценафтен (VI)	B	7	0.53	57-58
Z-1,2,5-Трихлораценафтен (XVII)	B	39		60-61
E-1,2,5-Трихлораценафтен (VII)	A	14	0.26	104-105
Z-5-Фтор-1,2-дихлораценафтен (XVIII)	B	11	0.53	47.5-48.5
E-5-Фтор-1,2-дихлораценафтен (VIII)	B	30		46.5-47.5
Z-5,6-Дибром-1,2-дихлораценафтен (XXIII)	A	15	0.26	106.5-107
E-5,6-Дибром-1,2-дихлораценафтен (XXIX)	B	24	0.53	86-87
Z-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (XXIV)	B	15		88-89
E-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (XXX)	A	18	0.16	185-186
Z-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (XXV)	B	32	0.47	184-185
E-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (XXXI)	A	13	0.16	171-172
Z-1,2-Дихлораценафтен (XV)	B	14	0.47	179-180
E-1,2-Дихлораценафтен (V)	A	18	0.16	186-187
Z-1,2-Дихлораценафтен (XV)	B	37	0.47	208.5-209.5
E-1,2-Дихлораценафтен (V)	A	17	0.26	114.5-115.5
E-1,2-Дихлораценафтен (V)	B	23	0.53	66-67

Примечания. А - присоединение хлора в четыреххлористом углероде или в уксусной кислоте;
 Б - присоединение хлора в смеси хлористый тионилдиоксид марганца в среде ПГФ;
 В - хлордегидросилирование соответствующих Z-1,2-аценафтилендиолов;
 * - не оптимизированы.



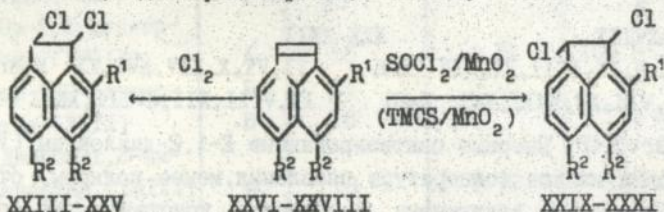
в ряду $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$. Впервые синтезированные E-1,2-дихлориды (VI-VIII) имеют более низкие температуры плавления, менее полярны, отличаются от Z-изомеров величинами вицинальных констант спин-спинового взаимодействия протонов H^1 и H^2 ($J_2 \approx 6 \text{ Гц}$, $J_3 \approx 0 \text{ Гц}$) а также обнаруживают депрессию температур плавления при смешении с Z-изомерами.

При хлорировании 5-галогензамещенных аценафтилена (II-IV) в системе триметилхлорсилан (TMCS) - MnO_2 в качестве основных продуктов также образуются E-1,2-дихлориды (VI-VIII). Аналогичный результат наблюдается при замене TMCS на SOCl_2 . Реакционная смесь после хлорирования аценафтилена как в системе TMCS- MnO_2 , так и SOCl_2 - MnO_2 идентичны и состоят практически из E-1,2-дихлораценафтена (V). В отличие от этого, в аналогичных условиях 5-замещенные аценафтилена содержат примеси, наличие которых затрудняет выделение целевых продуктов (VI-VIII) кристаллизацией.

До сих пор оставалось невыясненным, почему канадские химики (Can. J. Chem., 35, 351(1957)) не смогли получить 1,2-дихлориды при действии на Z-аценафтендиол-1,2 таких хлордегидроксилирующих агентов, как реактив Лукаса, трихлорид фосфора и тионилхлорид. Мы испытали действие тионилхлорида на Z- и E-аценафтендиолы-1,2. Оказалось, что при кипячении Z-диола (IX) с SOCl_2 в бензоле основным продуктом является сульфит (XIII), а из E-аценафтендиола-1,2 обра-

зуются 1,2-дихлорпроизводные аценафтена и значительное количество (30-40%) аценафтиленона-1(2H). Сульфит (XIII) образуется также при выдержке Z-диола (IX) с SOCl_2 в диоксане в присутствии пиридина. Такое же превращение претерпевает и Z-5-бромаценафтендиол-1,2 (X) с образованием сульфита (XIV). После этого стало понятным, почему ранее не удалось провести хлордегидроксилирование Z-аценафтендиола-1,2 тионилхлоридом.

При хлорировании 5,6-дибром-, 5,6-дихлор- и 3,5,6-трибром-аценафтиленов реакционная смесь продуктов хлорирования аценафтиленов (XXVI-XXVIII) также содержит, кроме Z-изомеров ($R_T=0.16$) значительные количества E-1,2-дихлоридов ($R_T=0.47$), доля которых увеличивается в сравнении с 5-замещенными Z- и E-1,2-дихлориды (XXIII-XXV, XXIX-XXXI) меньше различаются растворимостью, чем, например, Z- и E-1,2-дихлораценафтены, поэтому выделить их методами



XXIII, XXVI, XXIX $R^1=H, R^2=Br$; XXIV, XXVII, XXX $R^1=H, R^2=Cl$;
XXV, XXVIII, XXXI $R^1=R^2=Br$.

Таблица 2

Дипольные моменты галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена

N соединения	ϵ_1	α	ν_1	β	$P_{2\omega}$	μ, D	
						опыт	расчет
VI	2.2725	0.621	1.1439	-0.429	99.6	1.21	1.21
XVI	2.2735	2.206	1.1455	-0.831	153.7	2.03	3.06
VII	2.2721	0.744	1.1449	-0.379	94.8	1.17	1.19
XVII	2.2734	2.478	1.1449	-0.374	179.2	2.35	3.04
VIII	2.2725	0.526	1.1447	-0.420	75.9	0.83	1.17
XVIII	2.2731	2.898	1.1450	-0.480	179.2	2.40	3.01
XXIX	2.2733	0.481	1.1440	-0.571	99.5	1.04	2.23
XXIII	2.2719	2.082	1.1437	-0.589	212.0	2.57	3.75
XXX	2.2729	0.617	1.1444	-0.402	98.4	1.15	2.11
XXIV	2.2724	2.342	1.1443	-0.223	208.7	2.59	3.66
XXXI	2.2721	1.079	1.1436	-0.634	163.0	1.95	3.25
XXV	2.2723	1.901	1.1443	-0.718	222.8	2.60	3.55

кристаллизации или колоночным хроматографированием было трудно.

Е-1,2-Дихлориды (XXIX, XXX) не удалось также получить хлордегидроксилированием Z-5,6-дибром- и Z-5,6-дихлораценафтилендиолов-1,2. По-видимому, введение в ароматическое ядро двух атомов галогена значительно дестабилизирует катиноподобное переходное состояние и снижает скорость реакции. Е-Диастереомеры (XXIX-XXXI) были получены хлорированием галогенаценафтиленов (XXVI-XXVIII) в системе TMS - MnO_2 или $SOCl_2 - MnO_2$. Причем, в сравнении с аналогичными превращениями 5-галогенаценафтиленов, образующиеся Е-1,2-дихлориды легко выделяются.

2. β -Дегидрохлорирование 1,2-дихлораценафтен в 1-PrOK-1-PrOH

С синтезом диастереомерных пар галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена появилась возможность сравнения скоростей их дегидрохлорирования. Мы убедились, что в результате действия 1-PrOK-1-PrOH на 1,2-дихлорпроизводные аценафтена, образуются лишь продукты элиминирования. После этого мы определили скорости реакции дегидрохлорирования синтезированных Z- и Е-1,2-дихлоридов и попытались выяснить, в какой области механизмов протекают эти реакции с 1-PrOK в 1-PrOH. Электронные спектры поглощения исходных Z- и Е-1,2-дихлоргалогензамещенных аценафтен и продуктов реакции элиминирования 1-хлоргалогензамещенных аценафтиленов отличаются и было возможным использовать длинноволновые максимумы в спектрах 1-хлораценафтиленов для регистрации кинетических кривых. Характерными являются различия в спектрах Е-5-бром-1,2-дихлораценафтена и продукта его дегидрохлорирования (рис. 1.).

Е-1,2-Дихлориды реагировали сравнительно медленно. Это позволило фиксировать расходование субстратов без особых трудностей (табл. 3). Для обеспечения приемлемой скорости образования 1-хлораценафтена из Z-дихлоргалогензамещенных аценафтен и возможности ее изменения, концентрацию 1-PrOK пришлось снизить до $(3 \pm 3.3) \cdot 10^{-4} M$. Полученные константы реакций вычислены по интегральному уравнению для реакции второго порядка и приведены в табл. 3. Для 5-галогензамещенных Z- и Е-1,2-дихлораценафтен наблюдается хорошая корреляция с σ -константами заместителей (рис. 2.). Положительное значение константы ρ свидетельствует об анионном переходном состоянии, причем, степень локализации отрицательного заряда, очевидно, для Е-изомера больше, чем для Z-изомера.

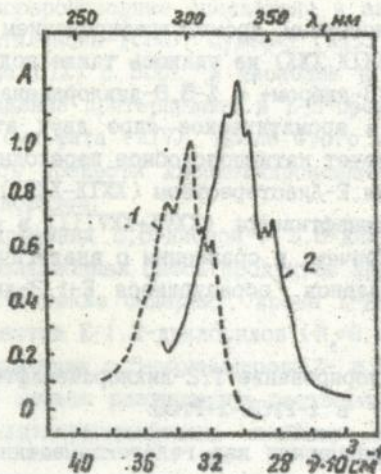


Рис.1. УФ спектры E-5-бром-1,2-дихлорацenaфтeна (1) и 5-бром-1-хлорацenaфтeлиeна (2), (1-PrOH, $l=1.002$ см, $C=1 \cdot 10^{-4}$ M).

В дополнение к полученным данным мы провели дегидрохлорирование Z- и E-1,2-дихлорацenaфтeна и E-5-бром-1,2-дихлорацenaфтeна 1-PrOK в 1-PrOH. Оказалось, что в процессе реакции для первых двух веществ дейтерообмена практически не наблюдается. В случае E-5-бром-1,2-дихлорацenaфтeна около 11% продукта элиминирования содержит дейтерий. Эти результаты позволяют уточнить положение пути дегидрохлорирования незамещенных 1,2-дихлоридов в спектре механизмов элиминирования как близкого к $(E1cB)_I$, а для E-5-бром-1,2-дихлорацenaфтeна-смещенным в сторону анионного механизма, близкого к $(E1cB)_R$.

Оценивая достоверность полученных результатов, следует отметить следующее. Для незамещенных E- и Z-1,2-дихлорацenaфтeнов, их 5-галогензамещенных, а также E-дихлоридов 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных эффективные константы скорости (табл. 3) определены достаточно точно. Об этом свидетельствуют статистические оценки для этих величин. Для Z-1,2-дихлор-5-галогензамещенных использованная методика определения констант, очевидно, достигает предела необходимой точности. Даже при снижении концентрации 1-PrOK для них удается регистрировать кинетическую кривую, начиная лишь со степеней превращения субстрата в 30-40%. Еще в большей степени методика оказывается несовершенной для 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных Z-1,2-

Таблица 3

Константы скорости реакции дегидрохлорирования замещенных Z- и E-1,2-дихлораценафта в системе 1-PrOK-1-PrOH ($t=20. \pm 0.1^{\circ}\text{C}$)

Соединение	Исходные концентрации, моль · л ⁻¹		k · 10 ² , л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
	[1-PrOK] · 10 ⁴	[Субстрат] · 10 ⁵	
Z-изомеры			
Z-5-Бром-1,2-дихлораценафтен (XVI)	3.24	8.69	4708
Z-1,2,5-Трихлораценафтен (XVII)	3.24	8.70	2195
Z-5-Фтор-1,2-дихлораценафтен (XVIII)	3.24	8.76	1107
Z-1,2-Дихлораценафтен (XV)	3.24	8.68	130
Z-5,6-Дибром-1,2-дихлораценафтен (XXIII)	3.24	8.69	5500*
Z-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (XXIV)	3.24	8.69	2300*
Z-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (XXV)	3.24	8.66	3100*
E-изомеры			
E-5-Бром-1,2-дихлораценафтен (VI)	258	8.44	16.0
E-1,2,5-Трихлораценафтен (VII)	258	8.45	13.5
E-5-Фтор-1,2-дихлораценафтен (VIII)	258	8.43	3.85
E-5,6-Дибром-1,2-дихлораценафтен (XXIX)	15.5	8.40	169
E-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (XXX)	15.5	8.52	130
E-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (XXXI)	15.5	8.48	159
E-1,2-Дихлораценафтен (V)	258	8.48	1.15

Примечание. * - Оценочные величины.

дихлораценафта. В случае этих соединений реакция практически завершается за время смешения реагентов. По этой причине величины k для 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромзамещенных Z-1,2-дихлораценафта являются лишь оценочными.

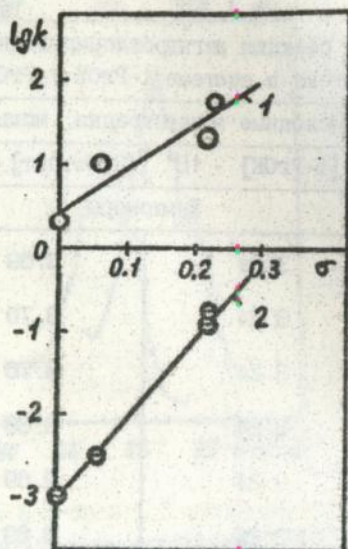


Рис. 2. Зависимость скорости дегидрохлорирования 5-галогензамещенных 1,2-дихлораценафтагена 1-PrOK - 1-PrOH от σ
 1 - Z-изомеры, $\lg k = 5.12\sigma + 0.38$, $r = 0.90$, $S_k = 1.02$, $S_b = 0.17$;
 2 - E-изомеры, $\lg k = 9.30\sigma - 2.97$, $r = 1.0$, $S_k = 5.99 \cdot 10^{-2}$, $S_b = 9.89 \cdot 10^{-3}$.

3. β -Дебромирование 1,2-дибромаценафтен

Проанализировав известные методы получения галогензамещенных в ядре аценафтиленов, мы пришли к выводу, что последние могут быть получены дебромированием E-1,2-дибромаценафтен-доступных продуктов фотохимического бромирования галогенаценафтен. Как оказалось в дальнейшем, это, действительно, привело нас к удобному и нетрудоемкому способу получения моно- и дигалогензамещенных аценафтилена.

Пробные опыты были проведены с E-1,2-дибром-5,6-дихлораценафтен в нескольких растворителях (табл. 4), лучшим из которых оказалась уксусная кислота. В ней реакция происходит быстрее и при комнатной температуре (опыт 4). Ее количество может быть уменьшено проведением дегалогенирования в смеси уксусной кислоты и, например, бензола, хорошо растворяющего E-1,2-дибром-5,6-дихлораценафтен (опыт 5). Аналогичным образом мы получили ряд галогенаценафтиленов (I-IV, XXVI-XXVIII) из E-1,2-дибромидов (XXXII-XXXVIII) (табл. 5).

Таблица 4
Условия и результаты дегалогенирования Е-1,2-дибром-5,6-дихлораценафтена (масса Е-1,2-дибром-5,6-дихлораценафтена 1г, масса цинковой пыли 0.7г).

Растворитель (объем растворителя, мл)	Температура, °С	Время, мин	Т. пл. продукта, °С ^a	Массовая доля в продукте реакции, %	Выход, %
1. 1-PrOH (225)	65-80	45	160	96	86
2. ТГФ (150)	50-60	200	120-150	74	74
3. EtOH (150)	78	200	140-150	81	81
4. AcOH (350)	25	15	160	94	86
5. AcOH: C ₆ H ₆ (25+25)	25	15	160	96	86

Примечание: ^a - т. пл. чистого 5,6-дихлораценафтена 161.5-162.5°С.

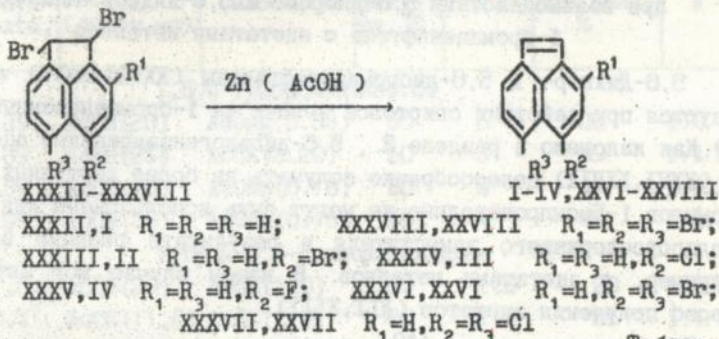


Таблица 5

Галогензамещенные аценафтены^a, полученные методом дегалогенирования Е-1,2-дибромидов цинком в уксусной кислоте

Название	Выход, %	Т. пл., °С	
		Найдено	Литерат.
5-Бромаценафтилен (II)	93	59-60	59-60
5-Хлораценафтилен (III)	97	70.5-71.5	67.5-68
5-Фтораценафтилен (IV)	99	72-73	73.5-74
5,6-Дибромаценафтилен (XXVI)	96	130-131	133-134
5,6-Дихлораценафтилен (XXVII)	93	161.5-162.5	162.5-163.5
3,5,6-Трибромаценафтилен (XXVIII)	88	141-142	142.5-143
Аценафтилен (I)	94	89-90	92-93

^a - Методы контроля чистоты : ТСХ - пластинки Silufol UV-254 (ацетон - гексан 1:4), ПМР, УФ спектроскопия.

образуется больше продуктов замещения, чем с ацетатами щелочных металлов. Это хорошо согласуется с принципом ЖМКО Пирсона. "Мягкий" ион серебра способствует уходу бромид-иона в большей степени, чем "жесткие" кислоты. - ионы Na и K.

Для установления влияния растворителя были также поставлены опыты с $AcOAg$ в диэтиловом эфире, в котором ацетат-ион менее сольватирован, чем в уксусной кислоте. Как и следовало ожидать, доля продуктов замещения при $20^{\circ}C$, например, для 5,6-дихлорзамещенного, уменьшилась с 92% до 60%.

Таблица 6

Условия и результаты ацетоллиза 5,6-дибром- и 5,6-дихлорзамещенных 1-бромаценафтена при содействии ацетатами металлов $AcOM$

N п/п	Условия					Результат	
	Навеска субстрата, г	Растворитель (объем, мл)	$AcOM$ (масса, г)	Температура, $^{\circ}C$	Время, ч	Содержание $ROAc$, %	$S_H : E$
1,5,6-Трибромаценафтен							
1	0.39	$AcOH(25)$	$AcOAg(0.33)$	50	6	100	1:0
2	0.39	$AcOH(25)$	$AcOK(0.20)$	50	5	39	1:1.6
3	0.39	$AcOH(25)$	$AcONa(0.16)$	50	5	44	1:1.3
4	0.39	$AcOH(25)$	$AcONa(0.16)$	50	4	44	1:1.3
1-Бром-5,6-дихлорценафтен							
5	1.5	$AcOH(25)$	$AcOK(1.0)$	80	1.0	28	1:2.6
6	0.7	$AcOH(11.5)$	$AcOK(1.0)$	60	1.9	36	1:1.8
7	1.0	$AcOH(25)$	$AcONa(0.55)$	60	6.0	43	1:1.3
8	1.0	$AcOH(30)$	$AcOAg(0.61)$	40	4.0	90	1:0.11
9	1.0	$Et_2O(100)$	$AcOAg(0.61)$	20	25.0	60	1:0.67

ВЫВОДЫ

1. Методами ПМР спектроскопии и дипольных моментов показано, что выделенные при присоединении хлора к 5-, 5,6- и 3,5,6-галогензамещенным аценафтилена 1,2-дихлориды являются Z-изомерами.
2. Хлордегидроксилирование 5-хлор-, 5-бром- и 5-фторзамещенных Z-аценафтендиола-1,2 соляной кислотой приводит к E-1,2-дихлоридам и продуктам дегидратации - 5-галогензамещенным аценафтиленона-1(2H), количество которых уменьшается в ряду $F > Cl > Br$.
3. Показано, что хлорирование аценафтилена и его галогензамещенных в системе $SOCl_2 - MnO_2$ в тетрагидрофуране приводит к

Е-1,2-дихлоридам как основным продуктам.

4. Установлено, что неудачные попытки синтеза 1,2-дихлорпроизводных аценафтена из Z-аценафтендиола-1,2 и его 5-бромзамещенного под действием тионилхлорида объясняются образованием циклических сульфитов.
5. Показано, что скорости дегидрохлорирования галогензамещенных Z- и E-1,2-дихлораценафтена 1-PrOK в 1-PrOH существенно отличаются, что может быть использовано для подтверждения конфигурации 1,2-дихлоридов аценафтена и его замещенных в ядре.
6. Установлено, что скорость дегидрохлорирования замещенных 1,2-дихлораценафтена изопропилатом калия в изопропаноле возрастает с увеличением акцепторных свойств заместителя, что свидетельствует об анионном характере переходного состояния.
7. Показано, что 5-бром-, 5-хлор-, 5-фтор-, 5,6-дибром-, 5,6-дихлор- и 3,5,6-трибромаценафтилены могут быть легко получены дебромированием соответствующих E-1,2-дибромидов цинком в уксусной кислоте.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Аникин В. Ф., Левандовская Т. И., Лютикова А. А., Гильен Х., Фадель М. А. и др. Дипольные моменты аценафтена, аценафтилена и их производных. - Одес. ун-т. - Одесса, 1992. - 15 с. - Деп. в УкрИНТЭИ 01.07.92, N 963-Ук92.
2. Аникин В. Ф., Фадель М. А. Удобный метод получения галогензамещенных аценафтилена. - В кн. : XVI Українська конференція з органічної хімії: Тези доп. - Тернопіль. - 1992. - С. 189.
3. Левандовская Т. И., Аникин В. Ф., Фадель М. А., Гильен Х. Конфигурация галогензамещенных аценафтендиола-1,2. - Там же. - С. 191.
4. Аникин В. Ф., Фадель М. А. Конкуренция реакций элиминирования и замещения при взаимодействии 5,6-дигалогенпроизводных 1-бром-аценафтена с ацетатами металлов. - Там же. - С. 187.
5. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена. XII. Дебромирование галогензамещенных E-1,2-дибромаценафтена. // Журн. орган. химии. - 1993. - Т. 29, вып. 7. - С. (в печати).
6. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена. XIII. Синтез и установление конфигурации 5-галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена. // Журн. орган. химии. - 1993. - Т. 29, вып. 7. - С. (в печати)

Полп. к печати 21.12.93г. Формат 60x84 1/16.
Объем 0,7уч. изд. л. I, Оп. л. Заказ № 2100. Тираж 100 экз.
Гортипография Одесского управления по печати, цех №3.
Ленина 49.

464681

AD 8000
AV 28.820