

УДК 547.658.2

В. Ф. Аникин, В. В. Ведута, Н. Ф. ФедькоОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65082, Одесса; e-mail: anikin_vf@paco.odessa.ua**1,2-ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕНАФТИЛЕНА.
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЦИС- И
ТРАНС-1,2-ДИХЛОРАЦЕНАФТЕНА В СИСТЕМЕ *i*-PrOK—*i*-PrOH**

Оценены скорости дегидрохлорирования галогензамещенных *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен в системе *i*-PrOK—*i*-PrOH. Значительные различия скоростей позволяют надежно идентифицировать *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-дихлоридов аценафтена.

Ключевые слова: элиминирование, *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен, аценафтилен.

1,2-Дигалогенпроизводные аценафтена являются доступными и удобными исходными веществами для получения различных функциональных производных аценафтена: 1,2-диолов [1], их моно- и диацетатов [2, 3], аценафтиленов [4], а также благодаря циклическому строению представляют интерес как модельные соединения для изучения механизмов реакций, протекающих у алифатического атома углерода, в частности, реакций нуклеофильного замещения и элиминирования [5—7]. Как показали авторы работ [7—9], *цис*- и *транс*-изомеры 1,2-дихлор-, 1,2-дифтор- и 1,2-дибромаценафтена, являясь диастереомерами, имеют разные температуры плавления, дипольные моменты, а также имеют характерные различия в ЯМР ¹H спектрах: химические сдвиги метиновых протонов *цис*-1,2-дигалогенидов на 0,05—0,07 м.д. смещены в область более слабых полей по отношению к соответствующим сдвигам для *транс*-изомеров, и несимметрично замещенные в ароматическом ядре *цис*- и *транс*-изомеры имеют разный характер спин-спинового взаимодействия этих протонов. Все вышеперечисленные различия позволяют эффективно проводить их разделение и идентификацию. Однако существенным неудобством идентификации 1,2-дигалогенпроизводных на основании различий в ЯМР спектрах или значений дипольных моментов является необходимость синтеза обоих возможных диастереомеров. Для идентификации 1,2-дихлорзамещенных аценафтена мы попытались использовать особенности их химического поведения, а именно существенно различные скорости дегидрогалогенирования *цис*- и *транс*-1,2-дигалогенпроизводных аценафтена под действием основания.

Изучению механизма элиминирования галогеноводородов посвящены работы [5—7]. Авторы работы [7] установили, что реакция дегидрогалогенирования *транс*-1,2-дигалогенидов аценафтена (бромхлор-, дихлор-, хлорфтор- и дифтор-) *трет*-бутоксидом калия в *трет*-бутаноле является (E1cb)₁ процессом и протекает как *син*-элиминирование. С этим механизмом согласуется предпочтительное элиминирование HF от *транс*-1-хлор-

2-фтораценафтена и установленный порядок уходящих групп: $F > Cl \sim Br$. Карбанионный механизм согласуется с результатами работы [5], где установлено, что элиминирование HCl от *цис*-1,2-дихлораценафтена под действием $NaOH$ в этаноле проходило в 750 раз быстрее, чем для *транс*-изомера. При использовании системы $EtOK-EtOH$ скорость при *син*-элиминировании в ряду $Br > Cl > F$ падает [7], на основании чего авторами был предположен $E2$ механизм. Однако обнаруженный эффект уходящих групп оказался небольшим и стадийный механизм поэтому не может быть полностью исключен. Для *анти*-элиминирования от *цис*-1,2-дигалогенаценафтен в системе $EtOK-EtOH$ наблюдается значительный эффект уходящей группы и влияния галогена в β -положении на скорость реакции [7], что дает основание постулировать синхронный $E2$ механизм.

Итак, для *цис*-1,2-дигалогенидов с высокоосновными реагентами реакция элиминирования, вероятно, протекает по анионоподобному $E2$ механизму, и скорость ее больше, чем с *транс*-изомером. В цитируемых работах [5–7], практически исчерпывающих список публикаций по кинетике элиминирования 1,2-дигалогенидов аценафтена, в качестве субстратов использованы лишь *цис*- и *транс*-1,2-дихлориды незамещенного аценафтена. Изучение реакционной способности серии замещенных в ядре 1,2-дихлоридов может привести к более убедительным заключениям о механизме обсуждаемой реакции.

С синтезом диастереомерных пар галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена [8] появилась возможность сравнения скоростей их дегидрохлорирования в условиях, исключающих конкуренцию реакций элиминирования и замещения, а также возможность проявления полярного влияния заместителей в ароматическом ядре на скорость элиминирования. С целью расширения набора диастереомерных пар замещенных 1,2-дихлораценафтена дополнительно были синтезированы *цис*- и *транс*-1,2-дихлориды 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромаценафтена (I д-ж, II д-ж). Синтез проводили по методикам получения 1,2-дихлоридов 5-галогензамещенных аценафтена, описанных в [8]. Строение синтезированных соединений было доказано методом ЯМР 1H спектроскопии. Также для полученных веществ были измерены дипольные моменты (табл. 1), которые определяли по второму методу Дебая [10] в бензоле при $25,0 \pm 0,1$ °C в интервале массовых долей веществ 0,2–1,5%. Молярную поляризацию $P_{2\infty}$ вычисляли по методу Хальверштадта и Камлера [11] с аналитической экстраполяцией зависимостей $\epsilon_{12} - w_2$ и $v_{12} - w_2$ в виде $\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha w_2$ и $v_{12} = v_1 + \beta w_2$ к «бесконечному» разбавлению (здесь и ниже индексы принадлежат: 1 — растворителю, 2 — веществу, 12 — раствору).

Массовую долю вещества, удельный объем и диэлектрическую проницаемость растворов вычисляли по формулам:

$$\begin{aligned} w_2 &= m_2 / m_{12} , \\ v_{12} &= V_{12} / m_{12} , \\ \epsilon_{12} &= 1,2727 (c_{12} - c) / (c_1 - c) + 1, \end{aligned}$$

где w , t , v , V , c — массовая доля, масса (г), удельный объем ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), объем (см^3), электрическая емкость измерительной ячейки с воздухом в единицах прямоемкостной шкалы. Дипольный момент вычисляли по формуле

$$\mu = 0,01281 [298,15 (P_{2\infty} - MR_D)]^{1/2},$$

где $P_{2\infty}$ — молярная поляризация вещества, вычисляемая по формуле [12]:

$$P_{2\infty} = M_r [3 \alpha v_1 / (\epsilon_1 + 2)^2 + (v_1 + \beta)(\epsilon_1 - 1) / (\epsilon_1 + 2)],$$

где M_r — молярная масса вещества; MR_D — молярная рефракция вещества для желтой линии натрия, вычисляемая из молярной рефракции аценафтена (52 см^3) [13, 14], атомных рефракций водорода и заместителей X [14]:

$$MR_D = MR_D(\text{Ац}) - nAR_D(\text{H}) + nAR_D(\text{X}).$$

Таблица 1

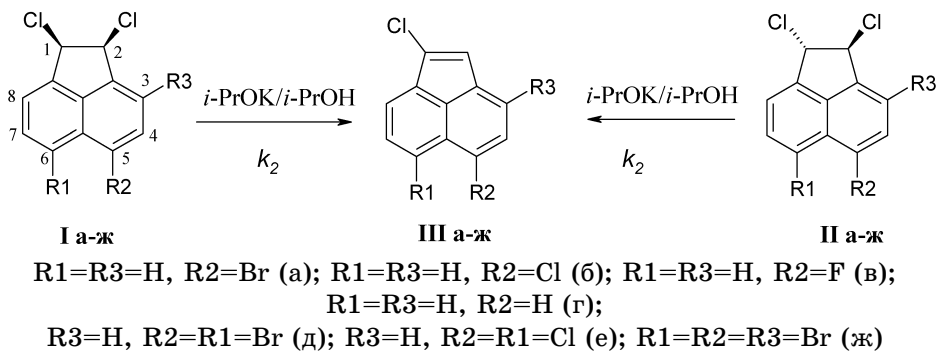
Дипольные моменты галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена

| № соед. | ϵ_1 | α | v_1 | β | $P_{2\infty}$ | μ , Д | |
|---------|--------------|----------|--------|---------|---------------|-----------|---------|
| | | | | | | опыт | расчет* |
| Ид | 2,2719 | 2,082 | 1,1437 | -0,589 | 212,0 | 2,57 | 3,75 |
| Пд | 2,2733 | 0,481 | 1,1440 | -0,571 | 99,5 | 1,04 | 2,23 |
| Ие | 2,2724 | 2,342 | 1,1443 | -0,223 | 208,7 | 2,59 | 3,66 |
| Пе | 2,2729 | 0,617 | 1,1444 | -0,402 | 98,4 | 1,15 | 2,11 |
| Иж | 2,2723 | 1,901 | 1,1443 | -0,718 | 222,8 | 2,60 | 3,55 |
| Пж | 2,2721 | 1,079 | 1,1443 | -0,634 | 163,0 | 1,95 | 3,25 |

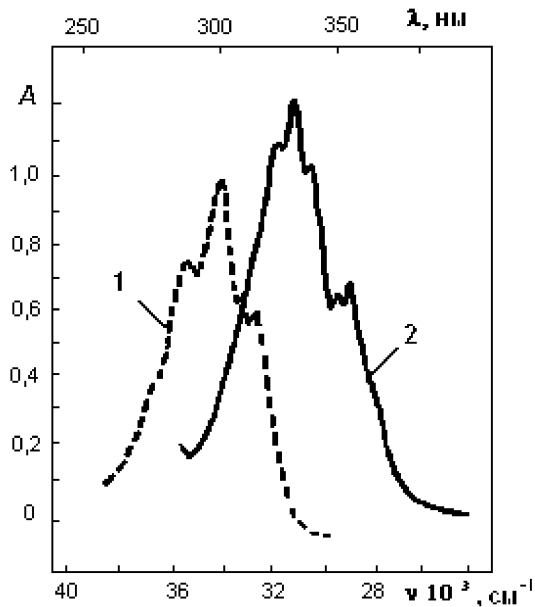
* — вычислено по векторно-аддитивной схеме [10] с учетом геометрии молекул *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен [15, 16] и моментов связей C—Hlg [10].

Константы скоростей реакции дегидрохлорирования *цис*- и *транс*-1,2-дихлоридов 5-бром-, 5-хлор-, 5-фтор-, 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромаценафтена (схема 1) определяли при температуре 20°C, убедившись, что в результате действия *i*-PrOK в *i*-PrOH на серию этих 1,2-дихлорпроизводных аценафтена действительно образуются лишь продукты элиминирования.

Схема 1



Ход реакций дегидрохлорирования контролировали спектрофотометрически. Электронные спектры поглощения исходных *цис*- и *транс*-1,2-дихлоргалогензамещенных аценафтен и продуктов реакции элиминирования — 1-хлоргалогензамещенных аценафтиленов (III) — отличаются до такой степени, что для регистрации кинетической кривой было возможным в качестве аналитических длин волн использовать длинноволновый максимум в спектре 1-хлораценафтиленов (III). Характерными являются различия в спектрах *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена и продукта его дегидрохлорирования — 5-бром-1-хлораценафтилена (рис.). Аналитические длины волн, использованные при регистрации кинетических кривых в случае замещенных 1,2-дихлораценафтена, приведены в экспериментальной части.



УФ спектры *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена (1) и 5-бром-1-хлораценафтилена (2), (*i*-PrOH, $l = 1,002 \text{ см}$, $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$)

транс-1,2-Дихлориды реагировали сравнительно медленно. Это позволило фиксировать расходование субстратов без особых трудностей (табл. 2). Для обеспечения приемлемой скорости образования 1-хлораценафтиленов из *цис*-1,2-дихлоридов галогензамещенных аценафтена и возможности ее измерения, концентрацию изопрропилата калия (ИПК) пришлось снизить до $(3-3,3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Для стандартизации использовали метод определения концентрации *i*-PrOK, основанный на чрезвычайно большой реакционной способности *цис*-1,2-дибромаценафтена, по количеству 1-бромаценафтилена, образующегося из *i*-PrOK в избытке *цис*-1,2-дибромаценафтена [17].

Таблица 2

Константы скоростей реакций дегидрохлорирования замещенных *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтена в системе *i*-PrOK-*i*-PrOH ($t=20.0\pm 0.1^\circ\text{C}$)

| № | Исходные концентрации, моль/л | | $k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·с) | № | Исходные концентрации, моль/л | | $k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·с) |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | [<i>i</i> -PrOK] · 10 ⁴ | [Субстрат] · 10 ⁵ | | | [<i>i</i> -PrOK] · 10 ⁴ | [Субстрат] · 10 ⁵ | |
| Ia | 3,24 | 8,69 | 4708 | IIa | 238 | 8,44 | 16,0 |
| Iб | 3,24 | 8,70 | 2195 | IIб | 258 | 8,45 | 13,5 |
| Iв | 3,24 | 8,76 | 1107 | IIв | 258 | 8,43 | 3,85 |
| Iг | 3,24 | 8,68 | 130 | IIг | 258 | 8,48 | 0,15 |
| Iд | 3,24 | 8,69 | 55000* | IIд | 15,5 | 8,40 | 169 |
| Iе | 3,24 | 8,69 | 23000* | IIе | 15,5 | 8,52 | 130 |
| Iж | 3,24 | 8,66 | 31000* | IIж | 15,5 | 8,48 | 159 |

* — Оценочные величины.

Для 5-галогенозамещенных *цис*- и *транс*- 1,2-дихлораценафтенатов наблюдается хорошая корреляция с σ -константами Гаммета заместителей:

цис-изомеры: $\lg k = 5,17 \sigma + 0,37$, $r = 0,90$;

транс-изомеры: $\lg k = 4,45 \sigma - 1,83$, $r = 1$.

Видно, что с увеличением σ -константы скорость реакции увеличивается. Это свидетельствует об анионном переходном состоянии, что согласуется с известными литературными данными по дегидрогалогенированию *транс*-изомеров со смешанными галогенами (бромхлор-, дихлор-, хлорфтор- и дифтор-), которые идентифицировали механизм этой реакции как E1cb [7].

В дополнение к полученным данным мы провели дегидрохлорирование *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтена и *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена *i*-PrOK в *i*-PrOD. Оказалось, что в процессе реакции для первых двух веществ дейтерообмена практически не наблюдается. В случае *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена 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)₁, а для *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтена — смещенных в сторону анионного механизма, близкого к (E1cb)_R.

Для незамещенных *транс*- и *цис*-1,2-дихлораценафтенатов, их 5-галогензамещенных, а также *транс*-дихлоридов 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных эффективные константы скоростей (табл. 2) определены достаточно точно, о чем свидетельствуют статистические оценки для этих величин. Для *цис*-1,2-дихлор-5-галогензамещенных использованная методика определения констант, очевидно, достигает предела необходимой точности. Даже при снижении концентрации *i*-PrOK для них удается регистрировать кинети-

ческую кривую (после проведения смешения субстрата и реагента), начиная лишь со степеней превращения субстрата в 30-40%. Еще в большей степени методика оказывается несовершенной для 5,6- и 3,5,6-галогензамещенных *цис*-1,2-дихлораценафтена. В случае этих соединений реакция практически завершается за время смешения реагентов. По этой причине величины k_2 для 5,6-дихлор-, 5,6-дибром- и 3,5,6-трибромзамещенных *цис*-1,2-дихлораценафтена являются лишь оценочными. В дальнейшем, очевидно, придется использовать для определения скорости дегидрохлорирования этих соединений иные, например, струйные методы [18].

Выбранный кинетический тест для подтверждения конфигурации 1,2-дихлоридов оказался вполне надежным. Для 5-замещенных 1,2-дихлораценафтена можно ожидать, что установление конфигурации по результатам абсолютных кинетических измерений, т. е. только для одного из изомеров, может оказаться вполне определенным.

Экспериментальная часть

Реакцию дегидрохлорирования проводили непосредственно в кварцевых кюветах на установке, включающей спектрофотометр СФ-26 с термостатированным блоком для кювет. ЯМР ^1H спектры измерены на приборе Bruker WM 250, растворитель CDCl_3 , эталон — ТМС. УФ спектры регистрировали на спектрофотометре Specord UV-Vis, растворитель *i*-PrOH.

цис- и *транс*-1,2-Дихлорзамещенные 5-галогенпроизводных аценафтена (**Па-г**, **Па-г**) получали по методу [8].

***цис*-1,2-Дихлор-5,6-дибромаценафтен (Iд)**. Раствор 2 г (6,45 ммоль) 5,6-дибромаценафтилена в 22 мл четыреххлористого углерода при 4—5 °С насыщали сухим хлором до привеса 0,48 г, после чего выдерживали 2 ч. Отфильтровали 1 г продукта с т.пл. 175—176 °С. После кристаллизации из хлороформа получили 0,45 г дихлорида (**Iд**) (18,3 %) в виде светло-оранжевых игл, т.пл. 185—186 °С [19]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,79 с (2H), (H^1+H^2); 7,41 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,98 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7).

***транс*-1,2-Дихлор-5,6-дибромаценафтен (IIд)**. К перемешиваемой смеси 1,3 г (15 ммоль) диоксида марганца, 3,1 г (10 ммоль) 5,6-дибромаценафтилена и 10 мл тетрагидрофурана при 45 °С постепенно добавили 6,5 г (60 ммоль) триметилхлорсилана (TMCS), после чего выдержали при 60 °С в течение 45 мин. Наблюдалось потемнение и увеличение вязкости раствора. Смесь охладил, разбавил 50 мл воды и экстрагировал бензолом. Экстракт промыл водой, сушил хлоридом кальция, испарил растворитель и получили 3,7 г продукта. После двукратной кристаллизации из хлороформа получили 0,5 г чистого дихлорида (**IIд**) (13,1%) в виде светло-оранжевых игл, т.пл. 184,5—185,5 °С. При смешении с образцом *цис*-дихлорида (**Iд**) наблюдалась депрессия температуры плавления. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,65 с (2H), (H^1+H^2); 7,41 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,02 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg\epsilon$): 302 (3,91), 315 (4,07), 329 (3,95), 334 (3,91). Найдено, %: С 37,80, 37,91; Н 1,66, 1,70; Cl+Br 60,17, 60,40. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 37,84; Н 1,59; Cl+Br 60,58.

цис-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (Ie). Раствор 2,21 г (10 ммоль) 5,6-дихлораценафтилена в 22 мл четыреххлористого углерода при 4—5°C насыщали сухим хлором до привеса 0,72 г, после чего выдержали 2 ч. Отфильтровали 0,9 г продукта (Ie). После кристаллизации из дихлорэтана получили 0,39 г (13,4 %) светло-оранжевых игл, т.пл. 171—172°C [19]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,82 с (2H), (H^1+H^2); 7,48 д (2H), $J_{34}=7,5$, (H^3+H^8); 7,68 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7).

транс-1,2,5,6-Тетрахлораценафтен (Ie). Получали аналогично (Iд), используя 1,3 г (15 ммоль) диоксида марганца, 2,21 г (10 ммоль) 5,6-дихлораценафтилена в 10 мл ТГФ и 6,5 г (60 ммоль) ТМС. Получили 2,75 г продукта, после двукратной кристаллизации которого из хлороформа получили 0,75 г (25,7 %) чистого тетрахлорида (Ie), т.пл. 180—181,5°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,68 с (2H), (H^1+H^2); 7,50 д (2H), $J_{34}=7,5$ (H^3+H^8); 7,72 д (2H), $J_{78}=7,5$ (H^4+H^7). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 299 (3,89), 311 (4,05), 325 (3,91). Найдено, %: С 49,30, 49,52; Н 2,13, 2,15; Cl+Br 48,57, 48,80. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_4$. Вычислено, %: С 49,36; Н 2,07; Cl+Br 48,57.

цис-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (Iж). В раствор 3 г 3,5,6-трибромаценафтилена в 25 мл хлороформа пропускали хлор до привеса 0,6 г. Раствор охладили до 4—6°C и выдержали 30 мин, после чего отфильтровали 0,9 г продукта. После кристаллизации из хлороформа получили 0,65 г (18 %) чистого дихлорида (Iж) в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 186—187°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,80 кв (1H), $J_{12}=6,6$, $J_{18}=1,0$ (H^1); 5,83 д (1H), $J_{12}=6,6$ (H^2); 8,32 с (1H), (H^4); 7,85 д (1H), $J_{78}=7,5$ (H^7), 7,45 д (1H), $J_{78}=7,5$, $J_{18}=1,0$ (H^8). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 303 (3,79), 312 (3,87), 323 (3,74). Найдено, %: С 31,15, 31,40; Н 1,32, 1,40; Cl+Br 67,80, 67,75. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 31,35; Н 1,10; Cl+Br 67,56.

транс-3,5,6-Трибром-1,2-дихлораценафтен (Iж). Получали аналогично (Iд), используя 0,77 г (8,85 ммоль) диоксида марганца, 2,3 г (5,91 ммоль) 3,5,6-трибромценафтилена в 20 мл ТГФ и 3,85 г (35,6 ммоль) ТМС. Получили 2,65 г продукта, после двукратной кристаллизации которого из хлороформа получили 1 г (36,8 %) транс-3,5,6-трибром-1,2-дихлораценафтена (Iж), т.пл. 208,5—209,5°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 5,71 д (1H), $J_{18}=0,8$ (H^1); 5,67 с (1H), (H^2); 8,37 с (1H), (H^4); 7,88 д (1H), $J_{78}=7,5$ (H^7), 7,45 д (1H), $J_{78}=7,5$, $J_{18}=0,8$ (H^8). УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 300 (3,80), 312 (3,91), 323 (3,77). Найдено, %: С 31,23, 31,20; Н 1,20, 1,23; Cl+Br 67,71, 67,50. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_3\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 31,35; Н 1,10; Cl+Br 67,56.

Определение концентрации раствора $i\text{-PrOK}$ — $i\text{-PrOH}$ [17]. В мерную колбу поместили 1—5 мл (3—15)·10⁻⁴ М раствора цис-1,2-дибромаценафтена в изопропанол и 1—5 мл (1,0—1,3)·10⁻³ М раствора $i\text{-PrOK}$ в $i\text{-PrOH}$ (соотношение концентраций 1:3). Испытуемый раствор $i\text{-PrOK}$ выдержали при 90±2°C 1 ч, смесь охладили, довели изопропанолом до 25 мл и фотометрировали ($\lambda=346$ нм) относительно раствора цис-1,2-дибромаценафтена той же концентрации. По экспериментально установленной калибровочной зависимости для 1-бромаценафтилена рассчитали истинную концентрацию $i\text{-PrOK}$.

Методика проведения кинетических измерений. Готовили исходные растворы 1,2-дихлорида и *i*-PrOK (табл. 2) и термостатировали их при $20 \pm 0,1$ °С в течение 40 мин. Растворы быстро смешали, одновременно включая секундомер и начиная регистрацию пропускания измерительной кюветы самописцем относительно раствора *i*-PrOK действующей концентрации. Параллельно определяли оптическую плотность раствора с полным превращением 1,2-дихлорида в 1-хлораценафтилен. Для этого смешивали исходный раствор субстрата с избытком основания, выдерживали смесь при 90 ± 1 °С в течение 1 ч. Фотометрировали полученный раствор 1-хлораценафтилена относительно раствора *i*-PrOK, взятого для дегидрохлорирования. Полученные данные обрабатывали, используя кинетическое уравнение второго порядка [21].

Фотометрирование проводили на аналитической длине волны для: *цис*- и *транс*-1,2-дихлораценафтен (Iг, IIг) — 342 нм ($\lg \varepsilon$ 3,71), *цис*- и *транс*-5-бром-1,2-дихлораценафтен (Iа, IIа) — 353 нм ($\lg \varepsilon$ 3,84), *цис*- и *транс*-1,2,5-трихлораценафтен (Iб, IIб) — 351 нм ($\lg \varepsilon$ 3,77), *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-5-фтораценафтен (Iв, IIв) — 345 нм ($\lg \varepsilon$ 3,73), *цис*- и *транс*-5,6-дибром-1,2-дихлораценафтен (Iд, IIд) — 367 нм ($\lg \varepsilon$ 3,88), *цис*- и *транс*-1,2,5,6-тетрахлораценафтен (Iе, IIе) — 363 нм ($\lg \varepsilon$ 3,82) и *цис*- и *транс*-3,5,6-трибром-1,2-дихлораценафтен (Iж, IIж) — 366,5 нм ($\lg \varepsilon$ 3,88).

Изопропанол-D. 51,5 мл изопропилацетата нагревали в течение 26 ч с раствором NaOD в D₂O, приготовленном из 14 г металлического натрия и 25 мл D₂O, после чего отогнали образовавшийся *i*-PrOD, сушили его BaO и повторно перегоняли. Получили 25 мл *i*-PrOD, в котором по данным ГЖХ анализа содержание основного вещества составило 99,6%.

Сравнительное дегидрохлорирование в *i*-PrOK-*i*-PrOH и *i*-PrOK-*i*-PrOD. 0,0612 г *цис*-1,2-дихлораценафтена выдержали при $20 \pm 0,1$ °С с 5 мл 0,22 М раствора *i*-PrOK в *i*-PrOD. Выдержку продолжили при 90 °С в течение 2 ч, после чего реакционную смесь разбавили водой и продукт дегидрохлорирования экстрагировали бензолом, экстракт сушили сульфатом натрия, растворитель испарили. Опыт повторили в растворе *i*-PrOH. Полученные продукты анализировали методом масс-спектрометрии, а степень дейтерообмена (ДО) рассчитывали таким образом:

$$\text{ДО} = \frac{k}{k+1} \cdot 100\%,$$

где $k = \left(\frac{\sum (M+1)}{n_1} \right)_D - \left(\frac{\sum (M+1)}{n_2} \right)_H$; M, (M+1) — интенсивность пиков, соответствующих молекулярному иону (M⁺) и иону (M+1)⁺ в масс-спектрах продуктов дегидрохлорирования в дейтерированном (D) и недеитерированном (H) спиртах; n₁, n₂ — количество спектрограмм.

Список литературы

1. Graebe C., Jequier J. Ueber Acenaphthenon // Lieb. Ann. — 1896. — Bd. 290. — S. 195—204.
2. Петренко Г. П., Аникин В. Ф. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогензамещенные аценафтиленгликоля. // Журн. орган. химии. — 1973. — Т.9, № 4. — С. 786—791.
3. Петренко Г. П., Аникин В. Ф. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. I. Синтез 5,6-дихлораценафтиленгликоля. // Журн. орган. химии. — 1972. — Т. 8, № 5. — С. 1061—1064.
4. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена XII. Дебромирование галогензамещенных Е-1,2-дибромаценафтена // Журн. орган. химии. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 273—275.
5. Cristol S. J., Stermitz F. R., Ramey P. S. Mechanisms of elimination reactions. XVII. The *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes; *trans*-dibromoacenaphthene // J. Am. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78, № 11. — P. 4939—4941.
6. Baccocchi E., Ruzziconi R., Sebastiani G. V. Irreversible E1cB mechanism in the *syn* elimination from 1,2-dihaloacenaphthenes promoted by potassium *tert*-butoxide // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1980. — №17. — P. 807—808.
7. Baccocchi E., Ruzziconi R., Sebastiani G.V. Concerted and stepwise mechanisms in the elimination from 1,2-dihaloacenaphthenes promoted by potassium *tert*-butoxide and potassium ethoxide in the corresponding alcohols // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47, № 17. — P. 3237—3241.
8. Аникин В. Ф., Фадель М. А. 1,2-Производные аценафтилена. XIII. Синтез и установление конфигурации 5-галогензамещенных 1,2-дихлораценафтена // Журн. орган. химии. — 1994. — Т. 30, № 2. — С. 276—280.
9. Anikin V. F., Veduta V. V., Merz A. Stereochemistry of the addition of bromine to acenaphthylene derivatives: substituent and solvent effects // Monatsh. Chem. — 1999. — Vol. 130, № 5. — P. 681—690.
10. Минкин В. И., Осипов О. А. Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 248 с.
11. Halverstadt J. F., Kumler W. D. Solvent polarization error and its elimination in calculating dipole moments // J. Am. Chem. Soc. — 1942. — Vol. 64, № 12. — P. 2988—2992.
12. Urbanski T., Wolff M. Acenaftenon-1 i jego pochodne. I. O selektywnym utlenianiu acenaftenu i jego nitrowych pochodnych // Roczn. chem. — 1965. — Vol. 39, № 10. — P. 1447—1452.
13. Rogers M. T., Cristol S. J. The electric moments and configurations of some *cis* — *trans* isomers // J. Am. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77, № 2. — P. 764—765.
14. Cantrell T. S., Shechter H. Reactions of dinitrogen tetroxide with acenaphthylene. Diels-Alder reactions and photodimerizations of 1-nitro- and 1,2-dinitroacenaphthylenes // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33, № 1. — P. 114—118.
15. Bernardinelli G., Gerdil R. The crystal and molecular structure of *cis*-1,2-dichloroacenaphthene // Acta crystallogr. — 1974. — Vol. B 30, № 6. — P. 1594—1597.
16. Le Bihan P.R.T., Perucaud M.C. Structures atomiques du *trans*-1,2-dibromoacenaphthene antipodes // Acta crystallogr. — 1972. — Vol. B 28, № 2. — P. 629—634.
17. Левандовская Т. И. Синтез и свойства 1,2-дигалогензамещенных аценафтена и их производных: Дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1988. — 192 с.
18. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Хеммис Г. — М.: Мир, 1977. — 716 с.
19. Петренко Г. П., Усаченко В. Г., Шенетуха Н. С. Галогенопроизводные аценафтилена. VII. // Журн. орган. химии. — 1970. — Т. 6, № 11. — С. 2316—2319.
20. Петренко Г. П., Тельнюк Е. Н. Галондпроизводные аценафтилена // Журн. орган. химии. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 722—727.
21. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высшая школа, 1978. — 367 с.

В. Ф. Анікін, В. В. Ведута, Н. Ф. Федько

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна; e-mail: anikin_vf@paso.odessa.ua

**1,2-ПОХІДНІ АЦЕНАФТИЛЕНУ.
ДЕГІДРОХЛОРУВАННЯ ГАЛОГЕНОЗАМІЩЕНИХ *цис*- і
транс-1,2-ДИХЛОРОАЦЕНАФТЕНУ В СИСТЕМІ *i*-PrOK–*i*-PrOH**

Резюме

Оцінено швидкості дегідрохлорування галогенозаміщених *цис*- і *транс*-1,2-дихлороаценафтенів в системі *i*-PrOK–*i*-PrOH. Значні відмінності швидкостей дозволяють надійно ідентифікувати *цис*- і *транс*- ізомери дихлоридів аценафтену.

Ключові слова: елімінування, *цис*- і *транс*-1,2-дихлороаценафтені, аценафтилен.

V. F. Anikin, V. V. Veduta, N. F. Fed'ko

Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St, 2, Odessa, 65082, Ukraine

**1,2-DERIVATIVES OF ACENAPHTHYLENE.
DEHYDROCHLORINATION OF HALOGENOSUBSTITUTED *cis*-
AND *trans*-1,2-DICHLOROACENAPHTHENES IN THE SYSTEM
i-PrOK–*i*-PrOH**

Summary

The rates of dehydrochlorination in core halogenosubstituted *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes promoted by *i*-PrOK in *i*-PrOH have been evaluated. Considerable rate differences allow to identify dichlorides as *cis*- and *trans*- isomers.

Key words: elimination, *cis*- and *trans*-1,2-dichloroacenaphthenes, acenaphthylene.