

УДК 541.14

О.С. Андриенко\*, О.Л. Васильева\*\*, В.С. Райда\*\*\*

## СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,2-ДИАРИЛЭТЕНОВ

\*Институт оптики атмосферы СО РАН

\*\*Томский государственный педагогический университет

\*\*\*Институт химии нефти СО РАН

Несмотря на значительное количество способов получения полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ), описанных в настоящее время [1], выбрать достаточно универсальный и надежный в препаративном отношении метод, который позволял бы получать широкий круг ПЦАУ, сложно. Это относится и к синтезу ПЦАУ феновой структуры с алкильными заместителями в различных положениях, синтез которых представляет интерес для изучения их люминесцентных свойств, биологической активности, а также при изучении состава тяжелых фракций нефти.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза таких соединений может быть фотохимическая дегидроциклизация стильбенов и родственных им соединений [2]:



где X, Y = CH и CR.

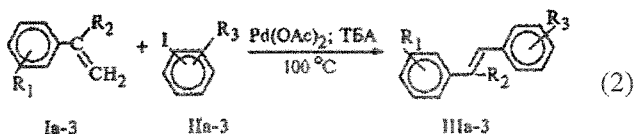
Пунктирной линией в формулах (1) обозначены сопряженные кольцевые π-системы, которые могут быть моноциклическими или полициклическими ароматическими ядрами.

Эта реакция достаточно хорошо изучена, но в качестве препаративного метода не нашла широкого применения, что связано прежде всего с отсутствием широкого круга доступных 1,2-диарилэтеннов. В то же время в 70-х гг. открыт и успешно развивается метод арилирования этилена и монозамещенных этиленов галогенарилами в присутствии солей палладия [3], использование которого могло бы решить проблему синтеза диарилэтеннов – исходных для проведения фотохимической дегидроциклизации и, тем самым, получить качественно новый, удобный в препаративном отношении метод синтеза ПЦАУ феновой структуры. В связи с этим нами проведена работа по синтезу 1,2-диарилэтеннов арилированием замещенных винилароматических соединений арилгалогенидами в присутствии соединений палладия и их дальнейшая фотохимическая дегидроциклизация.

Для получения 1,2-диарилэтеннов с аренами различной степени конденсации и алкильными заместителями в различных положениях использованы легко доступные арилэтилены – стирол, α-метилсти-

рол, 1-винилнафталин, 3- и 4-метилстирол. В качестве арилирующих агентов использованы наиболее реакционноспособные моно- и бициклические йодарены с различным положением метильных заместителей, а также 9-бромфенантрен.

1,2-Диарилэтенны с моноциклическими ароматическими заместителями получены реакцией стиролов с йодбензолом или изомерными йодтолуолами в среде три-н-бутиламина с 1% мол. (на йодарен) ацетата палладия в качестве катализатора.



I, II, III: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = 2 - CH<sub>3</sub> (а);

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = 4 - CH<sub>3</sub> (б);

R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = 3 - CH<sub>3</sub> (в);

R<sub>1</sub> = 3 - CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H (г);

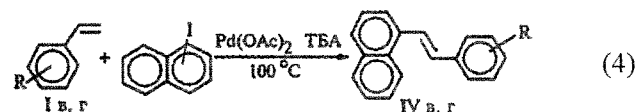
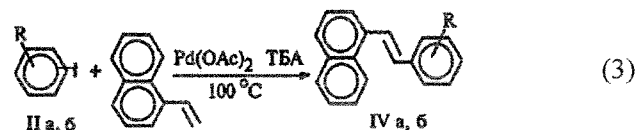
R<sub>1</sub> = 4 - CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = 3 - CH<sub>3</sub> (д);

R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = 4 - CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H (е);

R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> (ж);

R<sub>1</sub> = 4 - CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = 2 - CH<sub>3</sub> (з).

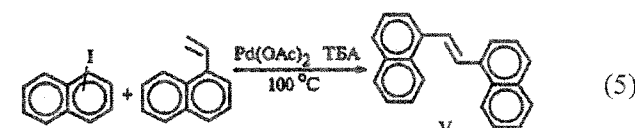
Для получения 1,2-фенилнафтилэтеннов использованы как нафтилэтилены с фенилгалогенидами, так и 1-йоднафталин со стиролами по схемам:



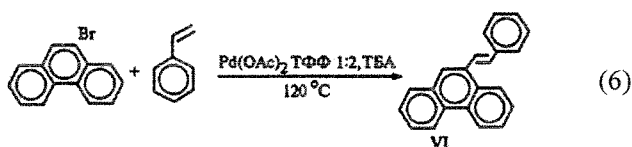
IV: R = 2 - CH<sub>3</sub> (а); R = 4 - CH<sub>3</sub> (б); R = H (в);

R = 3 - CH<sub>3</sub> (г).

1,2-Ди-(α-нафтил)-этен получен из 1-йоднафталина и 1-винилнафталина



В качестве примера 1,2-диарилэтенов с трициклическими заместителями получен 9-стирилфенантрен реакцией стирола с 9-бромфенантреном при 120 °С. В качестве катализатора в этом случае использовали комплекс-ацетат палладия: трифенилфосфин (ТФФ) (1:2) в количестве 1 % мол. (на 9-бромфенантрен)



Реакции арилирования проводили в соответствии с общими рекомендациями [4] путем нагревания и перемешивания арилгалогенида с 20 % мол. избытком арилэтилена в эквимольном количестве третичного амина и 1 % мол. катализатора (табл. 1).

Во всех случаях (табл. 1) с хорошими выходами получены ожидаемые 1,2-диарилэтены с трансрасположением заместителей. Препаративные выходы соединений с ди- и трициклическими заместителями в целом выше, чем с моноциклическими, что в значительной мере определяется легкостью их препаративного выделения.

Монометилзамещенные 1,2-диарилэтены по схеме (2) могут быть получены при использовании как замещенных стирола-1, так и замещенных йодаренов-11. При синтезе 3-метилстильбена были использованы оба варианта (III в и III г в табл. 1). Использо-

вание 3-метилстирола и йодбензола предпочтительнее, так как выходы при этом лучше. Использование галогенарила с метильной группой в ортоположении в случае 2-йодтолуола (III а) снижает выход продуктов, по-видимому, из-за стерических факторов. Снижает выход продуктов арилирования и использование α-метилстирола (препаративный выход транс-1,2-дифенилпропена-1 за 44 ч составил только 27 %), что, видимо, объясняется образованием в качестве промежуточного не π-винильного комплекса, а более инертного π-аллилпалладийиодидного производного, а также частичной изомеризацией трансизомера в цисизомер [3, 4].

Для получения фенилнафтилэтенов также могут быть использованы различные сочетания исходных реагентов по схемам (3), (4). В обоих случаях получены хорошие выходы. Выбор исходных соединений в этом случае определяется их доступностью.

Для получения диарилэтенов с три- и более циклическими заместителями предпочтительнее использовать обычно более доступные полициклические арилгалогениды и стирола.

Строение полученных соединений доказано на основании определения их  $T_{пл}$ , элементного анализа, данных ИК-, ПМР-спектроскопии. Для описанных соединений температуры плавления хорошо совпадают с литературными данными, а элементный состав соответствует расчетному (табл. 1). Наличие в ИК-спектрах всех продуктов, кроме III ж, полос поглощения в области 950–970  $см^{-1}$  подтверждает их транс-

Таблица 1  
Результаты синтеза 1,2-диарилэтенов (время реакции 6 ч в присутствии 1 % мол.  $Pd(OAc)_2$ )

Вариант	Продукт реакции	Выход, % мас.	$T_{пл}, °C$		Найдено, %		Расчетано, %		M+	
			Найдено	Лит. [7]	C	H	C	H	Найдено <sup>†</sup>	Расчетано
III а	транс-2-метилстильбен	35 <sup>а</sup>	31–32	31–32	93.35	7.28	92.74	7.26	194	194
III б	транс-4-метилстильбен	69	120–121	120	92.51	7.27	92.74	7.26	194	194
III в	транс-3-метилстильбен	59	52.5–53	52.5–53.5	92.85	7.27	92.74	7.26	194	194
III г	транс-3-метилстильбен	82	52.5–53	52.5–53.5	92.83	7.11	92.74	7.26	194	194
III д	транс-3,4-диметилстильбен	54	95–97	–	92.03	7.87	92.21	7.79	208	208
III е	транс-4,4'-диметилстильбен	61	181–182	179–180	92.38	7.79	92.21	7.79	208	208
III ж	транс-1,2-дифенилпропен-1	27 <sup>б</sup>	82–82.5	82	92.90	7.05	92.74	7.26	194	194
III з	транс-2,4'-диметилстильбен	36	49–50.5	–	92.4	7.91	92.21	7.79	208	208
IV а	транс-1-(2-метилфенил)-2-(1-нафтил)этен	38	72.5–73	–	93.26	6.85	93.40	6.60	244	244
IV б	транс-1-(4-метилфенил)-2-(1-нафтил)этен	67	88–90	–	93.34	6.72	93.40	6.60	244	244
IV в	транс-1-(3-метилфенил)-2-(1-нафтил)этен	78	73	–	93.51	6.78	93.40	6.60	244	244
IV г	транс-1-фенил-2-(1-нафтил)этен	61	69–71	–	92.75	6.16	93.87	6.13	230	230
V	транс-1,2-ди-(1-нафтил)этен	79	164–165	161	93.27	5.90	94.25	5.75	280	280
VI	транс-9-стирилфенантрен	94 <sup>в</sup>	112	–	93.84	5.96	94.25	5.75	280	280

Примечание: <sup>а</sup> – время реакции 8 ч, <sup>б</sup> – время реакции 44 ч, <sup>в</sup> – катализатор реакции  $Pd(OAc)_2$ :ТФФ 1:2, <sup>†</sup> – по данным масс-спектрометрии.

конфигурацию [5] и согласуется с данными ПМР-спектроскопии (наличием дублета в области 7 м.д.  $\delta$  с КССВ 14–17 Гц, КССВ протонов при двойной связи 14–17 Гц характерна для их трансрасположения [5]. Наличие полос поглощения в ИК-спектрах продуктов в области 675–900  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих неплоским деформационным колебаниям СН-связей ароматического кольца, во всех случаях подтверждает предполагаемую структуру полученных соединений. Массы молекулярных ионов по данным масс-спектрометрии (табл. 1) соответствуют расчетным.

Для проведения фотохимической дегидроциклизации полученных 1,2-диарилэтиленов нами был разработан удобный в препаративном отношении фотохимический реактор на основе ламп БУВ-15 и БУВ-30, который легко может быть изготовлен (рис. 1) из пирексовой трубы  $\varnothing 50$  мм, в которую помещается раствор 1,2-диарилэтена, и обратного холодильника 2. Лампа 3 непосредственно контактирует с раствором. В качестве окислителя использован кислород, который барботирует через реактор и осуществляет одновременно перемешивание раствора. Небольшое количество тепла, которое выделяется при работе лампы может быть отведено проточной водой через дополнительную охлаждающую рубашку 5. Предлагаемые конструкции более удобны предложенной в [6] на основе ламп типа ПРК-7. Они являются более экономичными и удобными в работе, не требуют спе-

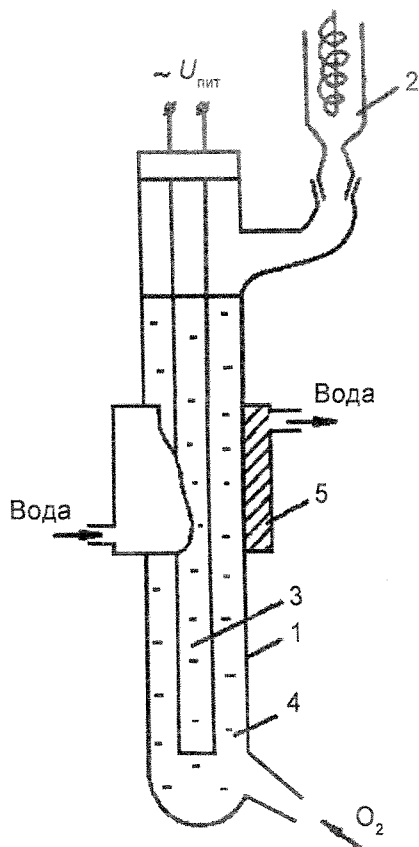
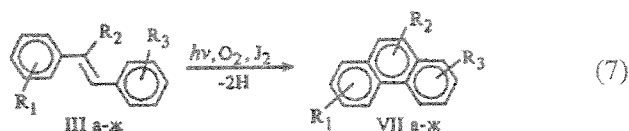


Рис. 1. Схема фотохимического реактора на основе ламп БУВ-15 и БУВ-30

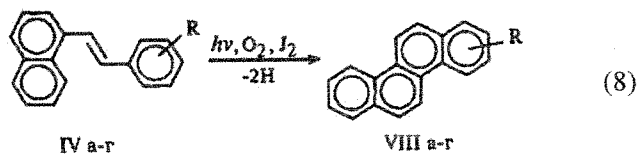
циально диарилэтиленов рабочего места, так как УФ-излучение практически полностью поглощается раствором и стенками реактора, отсутствует выделение в атмосферу озона и нет частей установки, нагретых до высокой температуры. Следует также отметить, что спектральные характеристики ламп БУВ-15 и БУВ-30 в большей степени подходят для фотохимической дегидроциклизации стилибенов, чем объясняется лучший выход фенантронов (на примере VII б) и за меньшее время, чем в реакторе на основе лампы ПРК-7, несмотря на значительно меньшую мощность ламп БУВ-15 и БУВ-30 (15 и 30 Вт соответственно) по сравнению с лампой ПРК-7 (1 кВт). Реакция фотохимической дегидроциклизации проводилась либо в растворах алифатических углеводородов (гексан, гептан, циклогексан), либо в бензоле при концентрации диарилэтиленов  $5 \times 10^{-3}$  моль/л в присутствии 2 % мол.  $\text{J}_2$  по отношению к диарилэтилену. Выбор бензола в двух случаях был обусловлен низкой растворимостью исходных диарилэтиленов в алифатических углеводородах. Контроль за ходом реакции осуществлялся хроматографически.

При фотохимической дегидроциклизации 1,2-диарилэтиленов с моноциклическими ароматическими заместителями были получены замещенные фенантроны с контролируемым положением заместителей.



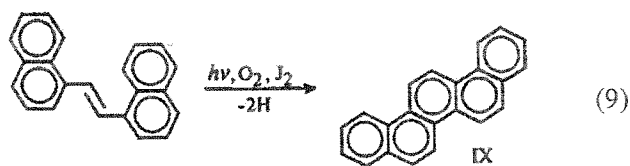
- VII а-ж:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 1 - \text{CH}_3$  (а);  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 3 - \text{CH}_3$  (б);  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 2 - \text{CH}_3 + \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 4 - \text{CH}_3$  (в, г);  
 $\text{R}_1 = 3 - \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 5 - \text{CH}_3 + \text{R}_1 = 6 - \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 2 - \text{CH}_3$  (д);  
 $\text{R}_1 = 3 - \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 6 - \text{CH}_3$  (е);  
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 9 - \text{CH}_3$  (ж);  
 $\text{R}_1 = 6 - \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = 1 - \text{CH}_3$  (з).

При дегидроциклизации 1,2-фенилнафтилэтиленов получены соответствующие хризены.

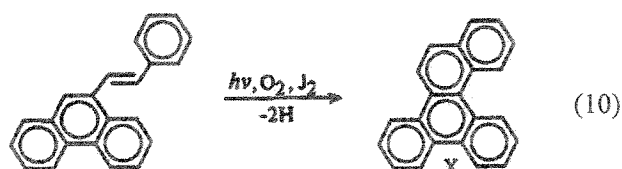


- VIII а-г:  $\text{R} = 3 - \text{CH}_3$  (а),  $\text{R} = 5 - \text{CH}_3$  (б),  
 $\text{R} = 4 - \text{CH}_3 + \text{R} = 6 - \text{CH}_3$  (в),  $\text{R} = \text{H}$  (г).

Дегидроциклизацией транс-1,2-ди-(1-нафтил)этена получен пизен:



Из 9-стирилфенантрена при дегидроциклизации получен 1,2-бензхризен:



Строение продуктов фотохимической дегидроциклизации было доказано на основании соответствия их  $T_{пл}$  литературным данным, а также на основании УФ-спектров и данных ГЖХ. Препаратив-

ные выходы ПЦАУ колеблются в широких пределах (табл. 2). В случаях, когда продукт фотохимической дегидроциклизации удаляется из зоны реакции (например выпадает в осадок ввиду незначительной растворимости) и, таким образом, не подвергается дальнейшим превращениям, выходы возрастают. Это наблюдается для хризенов (IX) и пიცена (X). Их выходы больше, чем производных фенантрена, которые до конца реакции остаются в растворе.

При фотохимической дегидроциклизации 1,2-диарилэтиленов с о- и п-положением заместителей образуется только один изомер. Циклизация м-за-

Таблица 2

Результаты фотохимической дегидроциклизации 1,2-диарилэтиленов

Вариант	Продукт реакции	Тип лампы	Время облучения, ч	Растворитель для ФХЦ	Выход, %	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	
						Определено	Лит. [1]
VII а	1-метилфенатрен	БУВ-15	70	циклогексан	59	116-118 этанол	118-119
VII б	3-метилфенатрен	БУВ-30	30	циклогексан	83 <sup>а</sup>	62-63 этанол	62-63
		ПРК-7	54.5	циклогексан	54 <sup>а</sup>	—	—
VII в, г	2-метилфенатрен	БУВ-30	22.5	гептан	30	—	—
	4-метилфенатрен				30	—	—
VII д	1:1		25	гексан	21 <sup>а</sup>	—	—
	2,6-диметилфенатрен						
	3,5-диметилфенатрен						
	1:1			21 <sup>а</sup>			
VII е	3,6-диметилфенатрен	БУВ-15	50	циклогексан	49	142-143 гексан	143-144
VII ж	9-метилфенатрен	БУВ-30	13	гептан	44	91-92 гексан	90-91
VII з	1,6-диметилфенатрен		20	гексан	24	87 гексан	87-88
VIII а	3-метилхризен		32.5	циклогексан	64	243-254 бензол	253
VIII б	5-метилхризен	БУВ-15	29.5	бензол	77	169 гексан	170
VIII в	4-метилхризен	БУВ-30	31	гептан	21 <sup>а, б</sup>	224 гексан	224-225
	6-метилхризен				21 <sup>а</sup>	—	—
VIII г	хризен	БУВ-15	29	циклогексан	72	251-254 бензол	255-256
IX	пизен	БУВ-30	30	бензол	74	364 бензол	364
X	1,2-бензхризен		38	пентан	69	115 гексан	114.5-115.0

Примечание: <sup>а</sup> – выход определен хроматографически, <sup>б</sup> – 4-метилхризен был выделен из смеси перекристаллизацией из гексана ввиду его более низкой растворимости.

щенных предполагает возможность образования двух изомеров. В этих случаях (VIII в, IX) были получены оба возможных изомера в равных количествах.

Таким образом, полученные результаты показывают, что использованная совокупность реакций — арилирования олефинов арилгалогенидами в присутствии соединений палладия и последующей фотохимической дегидроциклизации 1,2-диарилэтиленов дают качественно новый метод синтеза ПЦАУ. Метод является достаточно универсальным и позволяет синтезировать широкий круг ПЦАУ феновой структуры с заместителями в контролируемых положениях.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в таблетках KBr на приборе UR-20 в области 400–3 600 см<sup>-1</sup>. Спектры ПМР записаны на спектрометре BS 487 Tesla в растворе CCl<sub>4</sub> или CS<sub>2</sub> как с внутренним, так и с внешним стандартом. В качестве стандарта использован ГМДС. ГЖХ-анализ проведен на хроматографе ЛХМ-8-МД-5 с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий. Колонка 2 м с адсорбентом 3 % SE-30 на хроматроне или 3 % OV-17 на инертносупер, программа температуры от 100 до 300 °С 12° в минуту. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303 при температуре 250 °С и энергиях ионизации 10 и 70 эВ.

### Арирование стиролов галогенарилами

В коническую колбу емкостью 500 мл с обратным холодильником и магнитной мешалкой помещали 20 ммоль галогенароматического производного, 25 ммоль соответствующего стирола, 20 ммоль три-н-бутиламина и 0.20 ммоль безводного ацетата палладия. Смесь нагревали при перемешивании на кипящей водяной бане в течение требуемого времени. Затем колбу охлаждали, содержимое переносили в стакан, добавляли 50 мл 10 % HCl и экстрагировали продукт диэтиловым эфиром или бензолом.

Экстракт упаривали и остаток перекристаллизовывали два раза из гексана, бензола или четыреххлористого углерода, причем горячий раствор перед первой кристаллизацией фильтровали на фильтре Шотта, наполненном силикагелем-L 40–100 мк слоем 1 см. Продукт сушили на воздухе.

### Фотохимическая дегидроциклизация 1,2-диарилэтиленов

В фотохимический реактор (рис. 1) помещали 1.2 л раствора диарилэтена концентрации  $5 \times 10^{-3}$  моль/л в соответствующем растворителе (табл. 2) и 50 мг J<sub>2</sub>. Раствор облучали указанное количество времени, затем переносили в колбу. Реактор отмывали бензолом. Соединенные растворы упаривали на роторном испарителе и продукты реакции выделяли путем перекристаллизации из подходящего растворителя (табл. 2).

### Литература

1. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1, 2. М., 1971.
2. Шольц М. и др. Фотоциклизации стильбена и родственных соединений // Успехи химии. 1969. Т. 38.
3. Heck R.F. Palladium-catalysed vinylation of organic halides // Organic react. on 1982. V. 27 / Ed. by. W.G. Dauben. Wiley, 1982.
4. Heck R. F., Nolley L.P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reaction with aryl, benzyl and styryl halides // Org. Chem. 1982. V. 37. № 14.
5. Сильверстейн Р. и др. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
6. Скороходова Т., Меркушев Е. Синтез конденсированных полициклоароматических углеводородов на основе изомерных ксиололов и метилнафталинов // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 6.
7. Словарь органических соединений. Т. 1–3. М., 1949.