

УДК 542.953+547.812.5+678.744.342

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРОПРОИЗВОДНЫХ

Х. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА 6-МЕТИЛ- И 6-ФЕНИЛ-3,4-ДИХЛОРПИРОНОВ-2 С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

А. Н. АКОПЯН, А. М. СААКЯН и А. А. САФАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

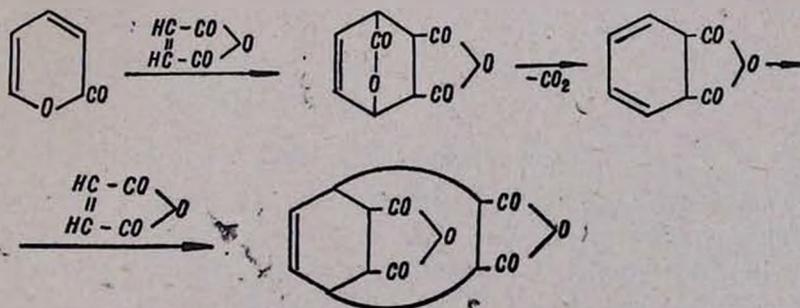
Поступило 25 VII 1972

Изучена реакция диенового синтеза 6-*R*-3,4-дихлорпиронов-2 с малеиновым ангидридом. Показано, что реакция пиранов указанного строения с малеиновым ангидридом не останавливается на образовании моноаддукта, а отщепляя двуокись углерода, переходит в диаддукт—диангидрид-1,2-дихлор-4-*R*-бидикло[2,2,2]октен-2-тетракарбоновой кислоты. Гидролизом последних выделены соответствующие тетракарбоновые кислоты и получены их метиловые и этиловые эфиры.

Библи. ссылок 4.

В предыдущей статье [1] нами сообщалось о новом пути синтеза 6-*R*-3,4-дихлорпиронов-2 путем взаимодействия ацилхлоридов с 1,1,2,3-тетрахлорбутадиеном-1,3 и о некоторых их превращениях.

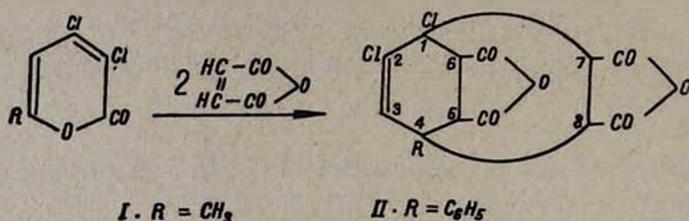
Как известно [2], одним из своеобразных свойств пиранов-2 является их способность вступать в реакцию диенового синтеза по схеме



Причем в зависимости от термических условий реакции и особенно от строения пиранов-2 одни пираны образуют как моно-, так и диаддукты, а другие дают только двойной аддукт. Так, например, из полихлорпиронов-2 3,4,5,6-тетрахлорпирон-2 образует только диаддукт, тогда как 3,5,6-трихлор-, а также 3,5-дихлорпироны-2 способны образовать как моно-, так и диаддукты [3].

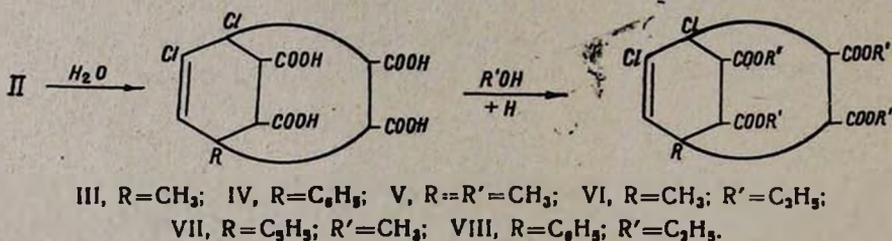
В то же время было показано [1,4], что наличие в положении 3 пирилового кольца таких электроотрицательных заместителей как нитро-, сульфо- или карбоксильной групп полностью дезактивирует диеновую систему пиринов-2, делая ее неспособной вступать в диеновый синтез.

Разработав весьма удобный метод синтеза 6-R-3,4-дихлорпиринов-2 на базе хлорпроизводных винилацетилена, представляло интерес изучить их способность к диеновому синтезу. Результаты проведенных нами опытов взаимодействия 6-R-3,4-дихлорпиринов-2 с малеиновым ангидридом показали, что они принадлежат к типу пиринов, образующих только двойной аддукт по схеме



При введении в реакцию малеинового ангидрида (1:1 к пируну) также образуется только диаддукт; остаток невошедшего в реакцию 6-R-3,4-дихлорпириона-2- получается обратно.

Гидролизом полученных диангидридов были выделены соответствующие тетракарбоновые кислоты, а этерификацией последних в кислой среде—их метиловые и этиловые эфиры:



Экспериментальная часть

Диангидрид 1,2-дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (I). Смесь 9 г (0,05) моля 6-метил-3,4-дихлорпириона-2 и 110 г (0,1 моля) малеинового ангидрида нагревали в продолжение 15 час. на масляной бане при 140—160° пока вся масса, выделяя CO₂, затвердеет. После прекращения выделения CO₂ реакционную массу промывали хлороформом и получили 12,9 г (72,6%) белых кристаллов, которые при осаждении из ацетонового раствора петролейным эфиром плавятся при 324—325°.

Найдено %: С 47,21; Н 2,97; Cl 21,45. C₁₃H₈Cl₂O₆. Вычислено %: С 47,10; Н 2,41; Cl 21,40. Полученный диангидрид хорошо растворяется в ацетоне, не растворяется в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле, дихлорэтано и петролейном эфире.

Диангидрид 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (II). Аналогичным нагреванием смеси из 12 г (0,05 моля) 6-фенил-3,4-дихлорпирона-2 и 10 г (0,1 моля) малеинового ангидрида в продолжение 19 час. при 160—180° и промывкой реакционной смеси бензолом получили 12 г (61,5%) белых кристаллов диаддукта, которые после осаждения из раствора в ацетоне с петролейным эфиром плавятся при 312—313°. Найдено %: С 54,8; Н 2,39; Cl 18,20. $C_{18}H_{10}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 54,9; Н 2,54; Cl 18,06.

1,2-Дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновая кислота (III). 0,5 г (0,01 моля) диангидрида I в 5 мл воды в колбе с обратным холодильником кипятили до перехода ангидрида в раствор (1 час). После удаления воды и сушки в эксикаторе получили 0,51 г (92,7%) кристаллов с т. пл. 326—328°. Найдено %: С 42,16; Н 3,42; Cl 19,20; экв. 364. $C_{13}H_{12}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 42,50; Н 3,27; Cl 19,18; экв. 367.

1,2-Дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)-тетракарбоновая кислота (IV). Аналогичным нагреванием 1 г диангидрида 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты в 10 г воды получили 1,02 г (93,6%) тетракарбоновой кислоты с т. пл. 307—309° (из воды). Найдено %: С 50,19; Н 3,40; Cl 16,70; экв. 420. $C_{18}H_{14}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 50,35; Н 3,35; Cl 16,52; экв. 429.

Тетраметиловый эфир 1,2-дихлор-4-метилбицикло-[2,2,2]-октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (V). 1,5 г кислоты III в 15 мл насыщенного хлористым водородом метанола кипятили в продолжение 7 час. Из остывшего раствора отфильтровали 1,49 г (92,4%) осевших кристаллов с т. пл. 186—189°. Найдено %: С 48,00; Н 5,03; Cl 16,90. $C_{17}H_{20}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 48,20; Н 4,70; Cl 16,71.

Тетраэтиловый эфир VI. Кипячением 1,5 г 1,2-дихлор-4-метилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с 15 мл насыщенного хлористым водородом абс. этанола в продолжение 9 час. и последующим удалением этанола получили 1,75 г (89,7%) тетраэтилового эфира с т. пл. 192—195°. Найдено %: С 51,50; Н 5,80; Cl 14,72. $C_{21}H_{28}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 52,61; Н 5,81; Cl 14,80.

Тетраметиловый эфир 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты (VII). 0,8 г (0,02 моля) тетракарбоновой кислоты IV в 15 мл насыщенного хлористым водородом метанола кипятили в продолжение 48 час. После отгонки избытка метанола получили 0,67 г (74,4%) тетраметилового эфира 1,2-дихлор-4-фенилбицикло-[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с т. пл. 197—200° (из метанола). Найдено %: С 53,78; Н 4,58; Cl 15,60. $C_{21}H_{22}Cl_2O_6$. Вычислено %: С 54,40; Н 4,51; Cl 14,62.

Тетраэтиловый эфир VIII. Кипячением 0,8 г (0,02 моля) кислоты IV в 15 мл насыщенном хлористым водородом этаноле получили 0,73 г (72,4%) тетраэтилового эфира 1,2-дихлор-4-фенилбицикло[2,2,2]октен-2-(5,6,7,8)тетракарбоновой кислоты с т. пл. 214—217 (из этанола). Найдено

но %: С 56,08; Н 5,12; Cl 13,81. $C_{26}H_{30}O_8Cl_2$. Вычислено %: С 57,61; Н 5,53; Cl 13,40.

ՄԱԼԵԻՆԱՆԷԻԴԻԴԻԴԻ ԷՆՏ 6-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 6-ՖԵՆԻԼ-3,4-ԴԻԺԼՈՐ-2-
ՊԻՐՈՆՆԵՐԻ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ 6-մեթիլ- և 6-ֆենիլ-
-3,4-դիբրո-2-պիրոնների դիենային սինթեզը:

Ցույց է տրված, որ մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ նման կառուցվածքով
պիրոնների ռեակցիան կանգ չի առնում մոնոադոուկտի փուլում, այլ անջա-
տելով ածխածնի երկօքսիդ և գոյացող լծորդված դիենին մալեինաթթվի ան-
հիդրիդի ևս մեկ մոլեկուլ միացնելով փոխարկվում է դիադոուկտի՝ 1,2-դի-
բրո-4-Ր-բիցիկլո(2,2,2)-օկտեն-2-տետրակարբոնաթթվի դիադոուկտի:

Գոյացած անհիդրիդները հիդրոլիզով վեր են ածվել համապատասխան
տետրակարբոնաթթվի, ստացվել են նրանց մեթիլ- և էթիլէսթերները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF HALOORGANIC
COMPOUNDS

X. CONDENSATION OF 6-R-3,4-DICHLORO-2-PYRONS WITH
MALEIN ANHYDRID

A. N. HAKOPIAN, A. M. SAHAKIAN and A. A. SAFARIAN

It has been shown that the reaction of diene synthesis of 6-R-3,4-
dichloro-2-pyrone with maleic anhydride, through elimination of carbon-
dioxide leads to the formation of diadducts i. e. dianhydrides of 1,2-di-
chloro-4-R-bicyclo-(2,2,2)-octen-2-tetracarboxylic acid. By hydrolysis the
anhydrides of the corresponding tetracarboxylic acids are derived and
their tetramethyl- and tetraethyl esters are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян, ЖорХ, 9, 459 (1972).
1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. А. Сафарян ЖорХ, (1972).
2. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Е. А. Лукьянец, Р. Я. Левина, Усп. хим., 3, 437 (1967).
3. G. Märkel, Ber., 96, 1441 (1963).
4. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Т. Ф. Козлов, Р. Я. Левина, ЖОХ, 30, 2829 (1960).