

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
 И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

ХІХ. ИЗУЧЕНИЕ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА 2,3,4,5-ТЕТРАХЛОРГЕКСАТРИЕНА-
 -1,3,5 И ПРЕВРАЩЕНИИ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. Н. АКОПЯН, В. С. АСЛАМАЗЯН и С. Г. КОНЬКОВА

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 II 1974

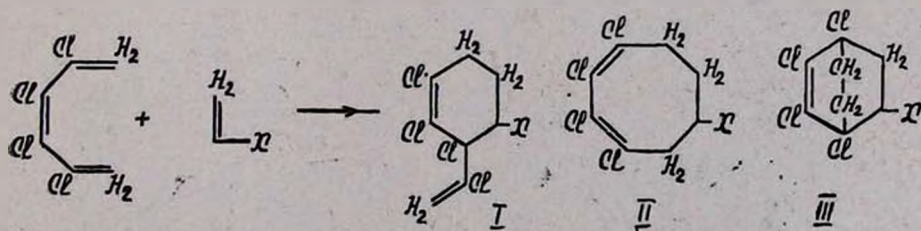
Изучен диеновый синтез 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой и метилакрилатом. Показано, что полученные аддукты по строению резко отличаются от полученного ранее аддукта с малеиновым ангидридом.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Нами было показано [1,2], что реакция диенового синтеза с малеиновым ангидридом гладко протекает с *цис*-модификацией 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5, еще лучше с ее димером, осуществление же реакции с *транс*-модификацией требует присутствия изомеризирующего агента—иода.

Представляло интерес изучение реакции тетрахлоргексатриена с другими диенофилами, в частности со стиролом, акрилонитрилом, акриловой кислотой и метилакрилатом. Исследования показали, что здесь также *транс*-модификация не реагирует без катализатора. Опыты проводились либо с *транс*-модификацией в присутствии иода, либо с димером (табл. 1).

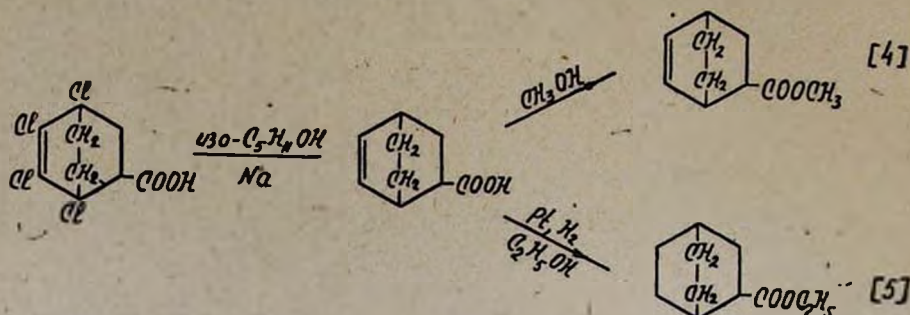
Изучение свойств и строения полученных аддуктов показало их коренное отличие от аддукта с малеиновым ангидридом. Они не подвергаются бромированию даже при освещении, не образуют формальдегида при озонировании, а под действием спиртовой щелочи не отщепляют хлористый водород.



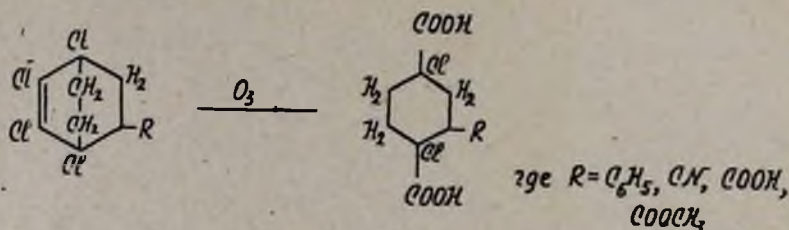
Таким образом, из трех структур наименее вероятных аддуктов тетрахлоргексатриена с упомянутыми диенофилами I отпадает. В выборе между структурами II и III все имеющиеся данные говорят в пользу III.

Соединения III образуются, по-видимому, в результате предварительной циклизации *цис*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5, аналогично другим *цис*-гексатриенам [3], с последующим взаимодействием полученного продукта с диенофилами [4].

Строение полученных аддуктов доказано путем превращения аддукта с акриловой кислотой в известные в литературе соединения.

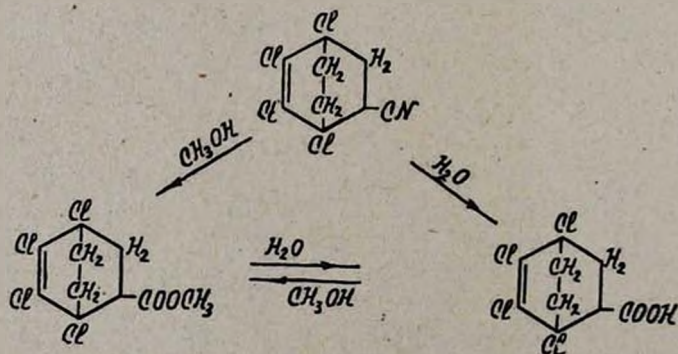


Кроме того, при озонлизе аддуктов (табл. 2) были получены производные ожидаемых двух- и трехосновных кислот по схеме

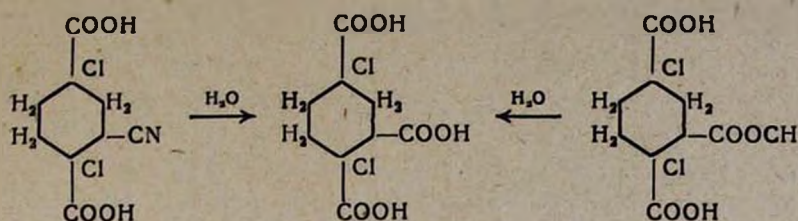


Наличие двойной связи в аддуктах установлено гидрированием дехлорированных аддуктов стирола и акриловой кислоты в абс. этаноле на платиновой черни. Во втором случае восстановление двойной связи сопровождается этерификацией.

Осуществлены следующие реакции взаимного перехода полученных аддуктов:



Изучались также реакции продуктов озонлиза некоторых аддуктов. Например, было показано, что омыление акрилонитрильного и гидролиз метилакрилатного аддуктов приводят к продукту озонлиза аддукта акриловой кислоты.



Экспериментальная часть

Синтез аддуктов проводился нагреванием 9 г (0,04 моля) свежеперекристаллизованного *транс*-тетрахлоргексатриена (+1% иода и 1,5% гидрохинона) или его димера и эквимольного количества свежеперегнанного диенофила в запаянных ампулах при 120° в течение 200 час.

Содержимое ампул в случае стирола и акрилонитрила промывалось спиртом, растворяющим все компоненты, кроме аддукта, в случае акриловой кислоты—бензолом. Аддукт метилакрилата выделялся фракционной перегонкой под вакуумом. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Аддукт	Выход, %		Т. пл. (т. кип.), °C	Найдено, %				Вычислено, %			
	из моно- мера	из ди- мера		С	Н	Cl	N	С	Н	Cl	N
Стирола	24,0	70,0	123	51,9	3,73	44,3		52,1	3,8	44,1	
Акрилонитрила	41,0	77,0	122	39,6	2,90	52,3	5,16	39,8	2,53	52,4	5,22
Акриловой кислоты	68,3	70,8	183	37,1	2,66	48,9	—	37,2	2,75	49,0	—
Метилакрилата	47,0	83,0	58 (132—3/0—1 мм рт. ст.)	39,5	3,31	46,9		39,4	3,29	46,7	—

Озонолиз аддуктов. Через раствор 5 г аддукта в 50 мл абс. этилацетата (в случае аддукта стирола в хлороформе) при —20—25° в течение 50—60 час. пропускался медленный ток кислорода, содержащего 5% озона. После отгонки растворителя и гидролиза озонида в водном отгоне формальдегид не обнаружен. Результаты озонлиза сведены в табл. 2.

Дехлорирование 3,4,5,6-тетрахлорбицикло- [2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. К 14 г кислоты в 300 мл изоамилового спирта при 130° в течение 2 час. при непрерывном перемешивании добавлено 45 г металлического натрия. Нагревание продолжалось в течение часа. К охлажденной смеси добавлено 50—60 мл метанола, затем вода. Органический

слой отделен, под небольшим вакуумом отогнан изоамиловый спирт, остаток обработан кислотой и подвергнут перфорации эфиром. Перегонкой получено 58% бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 97—99°/0,1 мм, d_4^{20} 1,0882, n_D^{20} 1,4950, M_{RD} 40,70, выч. 40,55. Найдено %: С 71,04; Н 7,21; экв. 151,2. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 71,03; Н 7,89; экв. 152.

Таблица 2

Продукты озонлиза аддуктов	Т. пл. к-т, полученных из озонидов	Найдено, %					Вычислено, %				
		С	Н	Cl	N	экв.	С	Н	Cl	N	экв.
Акриловой кислоты	198—199°	37,31	4,09	24,75	—	91	37,80	3,50	24,9		95
Стирола	200—201°	52,78	5,02	22,18	—	154	52,99	4,41	22,39		158,5
Акрилонит- рила	На воздухе разжиж.	40,90	3,90	26,30	4,90	138,8	40,60	3,30	26,70	5,2	133
Метилакри- лата	На воздухе разжиж.	40,17	3,85	23,50	—	151,5	40,18	4,01	23,74	—	148,5

Этерификация бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. 1,5 г кислоты 10 час. нагревалось с обратным холодильником в 10 мл абс. метанола, насыщенного хлористым водородом. После отгонки растворителя выделено 0,6 г (38%) метилового эфира бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 105—106°/20 мм, d_4^{20} 1,0478, n_D^{20} 1,4740 [4]. Найдено %: С 71,60; Н 8,96; $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,2; Н 8,40.

Гидрирование бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. 1,9 г кислоты 10 час. гидрировалось в 20 мл абс. этанола на платиновой черни. Поглотилось 0,26 л водорода. Получено 1,04 г (52,8%) этилового эфира бицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 с т. кип. 75—78°/1—2 мм, n_D^{20} 1,4700 [5].

Дехлорирование 3,4,5,6-тетрахлор-2-фенилэндоэтиленциклогексена-4. В условиях дехлорирования акрилокислотного аддукта из 14 г 3,4,5,6-тетрахлор-2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 и 35 г металлического натрия перфорацией остатка петролевым эфиром получено 4,6 г (57,5%) 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 с т. кип. 95—96°/1—2 мм, n_D^{20} 1,5430. Найдено %: С 90,89; Н 9,02; $C_{14}H_{16}$. Вычислено %: С 91,30; Н 8,69.

Гидрирование 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4. В условиях гидрирования аддукта акриловой кислоты из 2 г 2-фенилэндоэтиленциклогексена-4 в 20 мл абс. этанола получено 0,7 г (34,6%) 2-фенилэндоэтиленциклогексана с т. кип. 87—89°/1 мм, n_D^{20} 0,9944, d_4^{20} 1,5290, M_{RD} 58,44, выч. 59,00. Найдено %: С 89,8; Н 10,04; $C_{14}H_{18}$. Вычислено %: С 90,30; Н 9,67.

Омыление 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4. Раствор 5,6 г 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4 и 3 г едкого натра в 10 мл спирта кипятится 25 час. Реакционная смесь обработана

25 мл 25% серной кислоты. Получено 5,5 г (91%) 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.

Омыление и этерификация 3,4,5,6-тетрахлор-2-цианобицикло-[2,2,2]-октена-4. Раствор акрилонитрильного аддукта и 1 мл H_2SO_4 в 15 мл метанола нагревался в автоклаве при 150° 24 часа. Содержимое ампулы промыто водой. Перегонкой в вакууме органического слоя получено 2 г (50% теоретич.) метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2.

Гидролиз метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. Смесь 3 г аддукта метилакрилата, 14 мл муравьиной кислоты и 0,5 мл серной кислоты нагревалась 18 час. при 80°, затем 12 час. при 96°. Выпало 1,7 г (60%) кристаллов с т. пл. 189—190°, проба смешения с аддуктом акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

Этерификация 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. Раствор 1,1 г 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 в 4 мл абс. метанола кипятился 9 час. После удаления метанола вся масса затвердела. Т. пл. 58°, с метиловым эфиром 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2 не дает депрессии температуры плавления. Выход 1,12 г (95%).

Омыление продукта озонирования 3,4,5,6-тетрахлор-2-нитрилбицикло-[2,2,2]-октена-4. Смесь 0,6 г продукта озонирования, 10 мл этанола, 1 г едкого натра и 0,5 г воды кипятилась 34 часа. Отгонкой спирта, обработкой остатка 15 мл 25% H_2SO_4 и перфорацией эфиром получены кристаллы с т. пл. 197—8° (из воды). Проба смешения с продуктом озонирования аддукта акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

Омыление продукта озонирования метилового эфира 3,4,5,6-тетрахлорбицикло-[2,2,2]-октен-4-карбоновой кислоты-2. Смесь 0,7 г продукта озонирования, 1 мл муравьиной кислоты и двух капель конц. H_2SO_4 нагревалась при 95—96° 36 час. Выпавший осадок отфильтрован и промыт водой. Получены кристаллы с т. пл. 197—8°. Проба смешения с продуктом озонолиза аддукта акриловой кислоты не дает депрессии температуры плавления.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՈՒ ՆՐԱ ՀԱՆՈԳԵՆԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XIX. 2,3,4,5-ՑԵՏՐԱՔԼՈՐ-1,3,5,-ՀԵՔՍԱՏՐԻՆԻ ԴԻՆԱՑԻՆ ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ
ԳՈՑԱՑՈՂ ԱԴՈՒԿՏԵՆԵՐԻ ՓՈԽԱԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Վ. Ս. ԱՍԼԱՄԱԶՅԱՆ և Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ

Հաղվածում բերված են 2,3,4,5-տետրաքլոր-1,2,5-հեքսատրինի դինամիկ սինթեզի ուսումնասիրությունը ստիրոլի, ալիլլանիտրիլի, ալիլլաթթվի ու մեթիլալիլլատի հետ և գոյացող ադուկտների փոխարկումներով նրանց կառուցվածքի հաստատումը: Ցույց է տրված, որ գոյացող ադուկտները իրենց կա-

ստացվածքով տարբերվում են նախկինում ստացված 2,3,4,5-տետրաքլոր-1,3,5-հեքսատրիենի ու մալեինանհիդրիդի ադուկտից և նրանց փոխարկումների հիման վրա վերագրված է բիցիկլո[2,2,2]օկտեն-4-ի ածանցյալների կառուցվածք:

STUDIES ON DIVINYLCACETYLENE AND ITS HALOGEN DERIVATIVES

XIX. STUDIES IN DIENE SYNTHESIS OF 2,3,4,5-TETRACHLOROHEXATRIENE-1,3,5 AND THE CONVERSIONS OF THE RESULTING ADDUCTS

A. N. HAKOPIAN, V. S. ASLAMAZIAN and S. G. KONKOVA

The diene synthesis of 2,3,4,5-tetrachlorohexatriene-1,3,5 with styrene, acrylonitrile, acrylic acid and methylacrylate has been studied. It has been shown, that the structures of the adducts obtained differ sharply from that of the earlier obtained adduct with maleic anhydride and is of bicyclic nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН Арм. ССР, Хим. науки, 13, 155 (1960).
2. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, ЖОХ, 32, 2443 (1962).
3. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, Изд. "Наука", М., 1963, стр. 23, К. Alder, H. von Brachel, Апп., 608, 195 (1957).
4. Н. С. Сонов, ЖОХ, 25, 2082 (1955); К. Alder, К. Heimbach, R. Reubke, Ber., 91, 1516 (1958).
5. S. Seka, O. Tramposch, Ber., 75, 1379 (1942).