

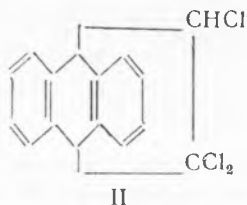
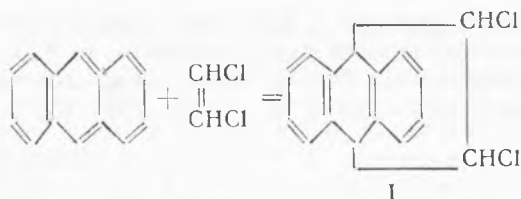
В. М. ЗОРОАСТРОВА и член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ

О ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНА НА БУТАДИЕН И АНТРАЦЕН

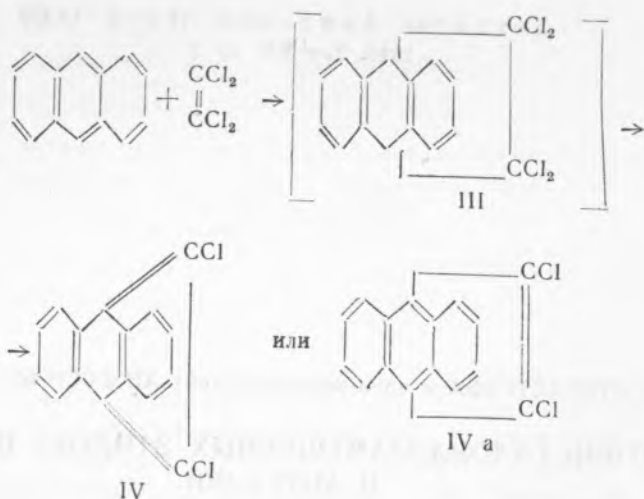
В 1939 г. Альдер и Риккерт ⁽¹⁾ показали на примере циклопентадиена, хлористого винила и дихлорэтилена, что галоидозамещенные этилены могут вступать в реакцию диенового синтеза с активными диенами, каковым является циклопентадиен.

Трихлорэтилен дает с циклопентадиеном продукт присоединения двух молекул циклопентадиена к одной молекуле трихлорэтилена. Продукты диенового синтеза галоидозамещенных этилена с другими диенами Альдером и Риккертом не описаны, хотя в этой же статье приводятся данные о взаимодействии иных диенофилов с бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном и антраценом.

Как показали проведенные нами опыты, антрацен вступает в реакцию диенового синтеза с рядом галоидозамещенных этиленов. Так, при действии дихлорэтилена на антрацен был получен продукт присоединения I с т. пл. 203—204°.



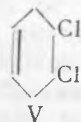
Трихлорэтилен также дает продукт присоединения II с т. пл. 146°. Тетрахлорэтилен при нагревании с антраценом до 200—230°, очевидно, дает продукт присоединения III, выделить который не удалось, так как в жестких условиях проведения реакции происходит отщепление 2M хлористого водорода и получается производное, содержащее диеновую систему двойных связей, что было показано получением аддукта с малеиновым ангидридом (т. пл. 255°).



Полученному продукту (т. пл. 179—180°) можно приписать структуру IV или IV a.

При взаимодействии бромистого винила и диiodэтилена с антраценом выделить продукты присоединения не удалось.

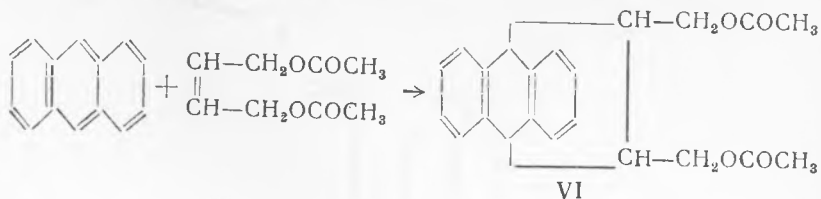
Как удалось показать, бутадиен вступает в реакцию диенового синтеза с дихлорэтиленом, давая нормальный продукт реакции V с т. пл. 43°.



Выход продукта присоединения V, однако, невелик, так как реакция димеризации бутадиена идет легче, нежели присоединения дихлорэтилена.

Продуктов присоединения к бутадиену трихлорэтилена, тетрахлорэтилена и бромистого винила пока выделить не удалось.

В процессе работы нами был получен также действием 1,4-диацетоксибутена на антрацен аддукт VI (т. пл. 108—109°).



Действие дихлорэтилена на антрацен. 5 г антрацена и 20 мл дихлорэтилена нагревались в запаянной трубке 10 час. до 200—220°. После отфильтровывания не вошедшего в реакцию антрацена (1,25 г) при испарении растворителя выпали кристаллы (4,5 г). После промывки спиртом они имели т. пл. 194—204°. После нескольких перекристаллизаций из дихлорэтилена кристаллы имели т. пл. 203—204°.

0,1795 г, 0,1808 г вещества; 0,1873 г, 0,1876 г AgCl.
Найдено %: Cl 25,81; 25,66.
C₁₆H₁₂Cl₂. Вычислено %: Cl 25,78.

Действие трихлорэтилена на антрацен. 4 г антрацена и 15 мл трихлорэтилена нагревались в запаянной трубке 24 часа при 200—220°. После отделения антрацена (1,6 г) и удаления части трихлорэтилена выпали кристаллы (2,2 г). После 4 перекристаллизаций из трихлорэтилена с применением животного угля были получены бесцветные, хорошо образованные кристаллы с т. пл. 146°.

0,1920 г, 0,1551 г вещества; 0,2678 г, 0,2164 г AgCl.

Найдено %: Cl 34,46; 34,51.

$C_{16}H_{11}Cl_3$. Вычислено %: Cl 34,37.

Действие тетрахлорэтилена на антрацен. 5 г антрацена и 15 мл тетрахлорэтилена (т. кип. 121°) были нагреты в запаянной трубке при 200—230° в течение 62 час. При вскрытии трубки наблюдалось сильное давление и выделение хлористого водорода. Было отделено 0,8 г непрореагировавшего антрацена. После испарения части растворителя из фильтрата выпали кристаллы. После нескольких перекристаллизаций из тетрахлорэтилена и затем из дихлорэтана были получены кристаллы с т. пл. 179—180°.

0,0686 г вещества; 0,0738 г AgCl.

Найдено %: Cl 26,61.

$C_{16}H_8Cl_2$. Вычислено %: Cl 26,17.

При сплавлении с малеиновым ангидридом произошла реакция. После перекристаллизации из бензола-лигроина т. пл. 255°.

Действие 1,4-диацетоксибутена-2 на антрацен. 2 г антрацена запаивались с теоретическим количеством диацетоксибутена (т. кип. 114°/9 мм; т. пл. 14—16°; $n_D^{20} = 1,4470$; $d_4^{20} = 1,0821$) и 10 мл бензола в трубку. Трубка нагревалась в течение 28 час. до 200—220°. Не вошедший в реакцию антрацен (0,4 г) был отфильтрован. Фильтрат после стояния в эксикаторе над парафином выделил кристаллический осадок (1,1 г) с т. пл. 98—109°. После 2 перекристаллизаций из абсолютного спирта с применением животного угля были получены бесцветные кристаллы с т. пл. 108—109°.

0,1186 г вещества; 0,3269 г CO_2 ; 0,0660 г H_2O .

Найдено %: C 75,17; H 6,22.

$C_{22}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 75,39; H 6,33.

Действие дихлорэтилена на дивинил. 40 г дихлорэтилена и 15 г бутадиена запаивались в трубку, в которую был внесен в небольшом количестве гидрохинон. Трубка нагревалась 5 час. при 160—175° и 7 час. при 200—210°. При вскрытии трубки давления не было. Разгонка дала следующие фракции:

40—70°	32,6 г
70—130°	4,4 г
130—180°	8 г (главным образом 135—136°)

Фракция, кипящая выше 180°, кристаллизовалась в холодильнике. Получено из нее 1,5 г кристаллов с т. пл. 35—40°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 43°.

0,1611 г, 0,1758 г вещества; 0,3047 г, 0,3332 г AgCl.

Найдено %: Cl 46,88; 46,79.

$C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: Cl 46,97.

Поступило
16 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Alder и H. Rickert, Ann., 543, 1 (1939).