

А. КОРОЛЕВ и В. МУР

## О ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТАХ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 30 IX 1947)

Среди тетрагидрофталевых кислот, полученных Байером <sup>(1)</sup> восстановлением фталевого ангидрида амальгамой натрия, описаны кислоты (I) с т. пл. 173° С (ангидрид 58°) и (II) с т. пл. 218° (ангидрид 140°), для которых методом аналогий и исключений тот же автор дает строение тетрагидрофталевых кислот *цис*- $\Delta^4$  для (I) и *транс*- $\Delta^4$  для (II).

Отсутствие прямых доказательств строения названных кислот не помешало Абати <sup>(2)</sup> положить выводы Байера в основу ряда новых исследований. Дильс <sup>(3)</sup> первый обратил внимание на несоответствие температуры плавления полученной им в условиях диенового синтеза *цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты с кислотой Байера.

Кислота (II) Байера, казалось, могла быть получена диеновым синтезом между фумаровой кислотой и бутадиеном, если бы предшествующие авторы <sup>(4)</sup> не указали на пассивность фумаровой кислоты к диенам и легкую полимеризацию бутадиена в присутствии хлорида фумаровой кислоты, что исключило возможность в условиях принятых методов выделить нормальный аддукт. Последний получен нами в условиях несколько измененной техники проведения опыта (см. экспериментальную часть), что свело к минимуму полимеризацию бутадиена.

Материал нашей работы ставит под сомнение строение (II) кислоты Байера. Взаимодействием бутадиена и фумаровой кислоты нами получена *транс*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевая кислота с т. пл. 170°, дающая депрессию температуры плавления с *цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислотой Дильса.

Окислением аддукта бутадиена и фумаровой кислоты получен диангидрид бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновой кислоты с т. пл. 168—169°. При дальнейшем нагревании в капилляре вещество кристаллизуется и плавится снова при 244—246°, не давая депрессии с другой стереоизомерной формой диангидрида бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновой кислоты, полученной нами в условиях Дильса <sup>(3)</sup> окислением *цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты.

Диангидриды бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновой кислоты с т. пл. 168 и 248° получены впервые Ауерсом <sup>(5)</sup> конденсацией натрмалонового эфира с эфиром аконитовой кислоты. Им же изучен переход диангидрида с т. пл. 168° в диангидрид с т. пл. 248°.

*Транс*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевая кислота с т. пл. 170° при нагревании в среде уксусного ангидрида изомеризуется в *цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевою кислоту. При нагревании в среде ацетилхлорида в течение 6 час. кислота не изменяется.

Если принять плоскостное строение циклогексена и строгое доказательство Байера (1) строения  $\Delta^1$ - и  $\Delta^2$ -тетрагидрофталевых кислот, методом исключения кислотам Байера (I) и (II) следует приписать строение тетрагидрофталевых кислот цис- $\Delta^3$  для (I) и транс- $\Delta^3$  для (II).

Материалы Байера позволяют заключить, что автор их наблюдал переход под действием щелочи кислоты  $\Delta^3$  в кислоту  $\Delta^2$ . Тот же автор наблюдал возможность перехода кислоты  $\Delta^2$  в кислоту  $\Delta^1$  и обратный переход.

### Экспериментальная часть

Транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевая кислота. В течение 40 час во взвесь 5 г фумаровой кислоты и 50 мл кипящей ледяной уксусной кислоты медленно барботировался бутадием. После отгонки растворителя в вакууме вещество перекристаллизовывалось из небольшого количества воды.

Белые кристаллы в виде сросшихся пластинок, т. пл.  $170^\circ$ . Хорошо растворимы в этиловом и метиловом спиртах, горячей воде и уксусной кислоте, труднее в эфире, плохо в бензоле. Выход 5,5 г.

3,724 мг вещества: 7,718 мг  $\text{CO}_2$  и 1,943 мг  $\text{H}_2\text{O}$   
0,0420 г вещества в 51,4 г бензола: депрессия  $0,022^\circ$ .

Найдено %: C=56,52, H=5,84. Мол. вес 182.

Для  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Вычислено %: C=56,47, H=5,92. Мол. вес 170,16.

Дихлорид транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты. Условия предыдущего опыта. Среда — кипящий ксилол. Аддукт очищался перегонкой в вакууме. Фракция  $114\text{--}115^\circ$  при  $p=8$  мм — бесцветная, прозрачная жидкость с острым, характерным для хлорангидридов запахом.

0,1946 г вещества: 18,76 мл 0,1 N раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Найдено %: Cl — 34,18.

Для  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Вычислено %: Cl — 34,24.

При кипячении с водой хлорангидрид переходит в кислоту с температурой плавления чистой и смешанной пробы с аддуктом фумаровой кислоты и бутадиена  $170^\circ$ .

Моно-*dl*-метиловый эфир транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты. Условия предыдущего опыта. Аддукт, после отгонки в вакууме растворителя, закристаллизован при  $-20^\circ$  в среде бензина фракции  $70\text{--}80^\circ$ .

Белые игольчатые кристаллы, т. пл.  $101\text{--}103^\circ$ .

2,305 мг вещества: 5,912 мг  $\text{CO}_2$  и 1,870 мг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено %: C=69,95, H=9,29.

Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . Вычислено %: C=70,10, H=9,15.

Кислота, полученная омылением эфира аддукта спиртовой щелочью, имела температуру плавления чистой и смешанной пробы с аддуктом фумаровой кислоты и бутадиена  $170^\circ$ .

Бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновая кислота. Окисление транс- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты до бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновой кислоты проводилось перманганатом калия в условиях окисления цис- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты (3).

Белые кристаллы в виде пластинок из уксусного ангидрида, т. пл.  $168\text{--}169^\circ$ .

При дальнейшем нагревании вещества в капилляре оно затвердело и затем плавилось снова при  $244\text{--}246^\circ$  с разложением.

4,340 мг вещества: 7,776 мг  $\text{CO}_2$  и 1,262 мг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Найдено %: C=48,87, H=3,25.

Для  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ . Вычислено %: C=48,50, H=3,05.

При кипячении с водой вещество с т. пл. 168—169° переходит в кислоту с т. пл. 235° (с разложением); при кипячении в течение 15 мин. с уксусным ангидридом получается вещество с т. пл. 244—246°, не дающее депрессии с диангидридом бутан-1, 2, 3, 4-тетракарбоновой кислоты, полученным по Дильсу из цис- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты.

Институт органических  
полупродуктов и красителей  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
30 IX 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Bayer, Ann., 258, 199 (1890); 269, 195 (1892). <sup>2</sup> G. Abati, G. Ch. It., 39, 553 (1909); G. Abati e. L. de Bernardinis, ibid., 36, 824 (1906); G. Abati e. A. Contaldi, ibid., 36, 239 (1906). <sup>3</sup> O. Diels u. K. Alder, Ber., 62, 2087 (1929); Ann., 460, 98 (1928). <sup>4</sup> K. Alder u. G. Stein, Ann., 514, 197 (1934); R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, Ber., 63, 2662 (1930). <sup>5</sup> J. Auwers, ibid., 27, 1114 (1884).