

В. С. АБРАМОВ и Л. А. ШАПШИНСКАЯ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛОНОВ С ДИАЛКИЛАЦЕТИЛЕНИДАМИ РТУТИ

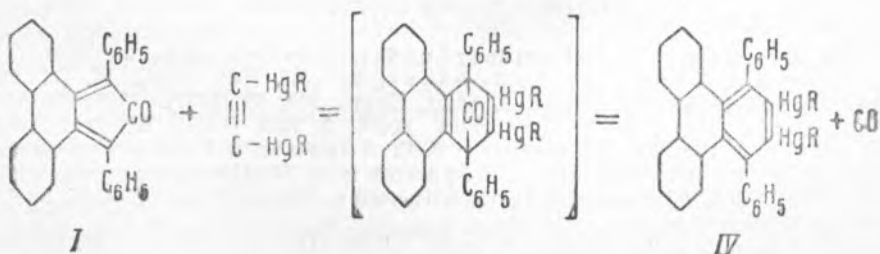
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 23 XII 1947)

Тетраарилциклопентадиеноны-циклоны имеют сопряженную систему двойных связей и легко вступают в реакции диенового синтеза с различными диенофилами. В качестве диенофилов брались как универсальные диенофилы: малеиновый ангидрид (1), хинон, α -нафтахинон (2), так и различные производные, имеющие двойную связь: хлористый аллил, аллиловый спирт (3), стирол, дифенилэтилен (1), виниловые эфиры (4), и другие производные и соединения, имеющие тройную связь: фенилпропиоловый альдегид, фенилпропиоловая кислота, фенил-ацетилен, толан (5), метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (6) и, наконец, ацетилен (7).

Наиболее легко реакции диенового синтеза идут с фенциклоном (1), иногда при комнатной температуре и часто при незначительном нагревании. Труднее реакции диенового синтеза идут с циклоном-тетрафенилциклопентадиеноном II, где всегда требуется нагревание и иногда до высоких температур. Трудно идут реакции диенового синтеза с ациклоном III, где нагревание до высоких температур ведет к осмолению и затрудняет выделение аддукта.

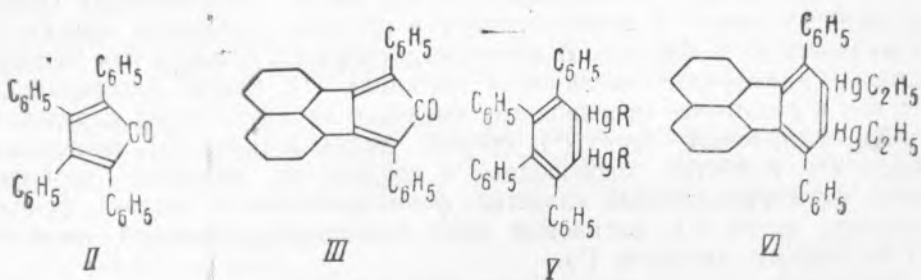
В описываемом случае в качестве диенофила мы взяли диалкилацетилениды ртути: во-первых, чтобы испробовать, будут ли они реагировать с диенами; во-вторых, чтобы, если реакция пойдет, синтезировать с их помощью полициклические диртутноорганические соединения, где атомы ртути стоят в *o*-положении и синтез которых другими методами труден. Нами и ранее в качестве диенофилов брались непредельные ртутноорганические соединения (4). Комплекс Бигинелли реагирует с циклонами, при реакции взаимодействия отщепляется хлорная ртуть, даже с реакционноспособным фенциклоном. Отщепление солей ртути при действии диалкилацетиленидов ртути ожидать вряд ли возможно.

В качестве диенов взяты циклоны. Как и следовало ожидать, легче всего реакции идут с фенциклоном. Реакцию можно написать уравнением:



Эндокарбонильный мостик при реакции вылетает. Реакция проводилась в запаянных трубках в растворе бензола. Трубки нагревались в кипящей водяной бане. Продолжительность нагревания зависит от диалкилацетиленидов ртути. Нагревание фенциклона с диметилацетиленидом ртути продолжалось 4 часа, получен продукт IV, где $R = CH_3$. Продукт представляет белые хорошо образованные кристаллы с т. пл. 257—258° С. Нагревание фенциклона с диэтилацетиленидом ртути продолжалось 5 час., получен продукт IV, где $R = C_2H_5$. Продукт представляет белые кристаллы с т. пл. 210—212°. Нагревание фенциклона с дифенилацетиленидом ртути продолжалось 7 час., получен продукт IV, где $R = C_6H_5$, белый мелкокристаллический порошок, т. пл. которого выше 400°. Более определенных результатов о т. пл. получить не представилось возможным.

Труднее реакция идет с циклоном. Нагревание проводилось в масляной бане при температуре 112—115°. Нагревание циклона с диметилацетиленидом ртути продолжалось 10 час., получен продукт V, где $R = CH_3$. Продукт представляет белые кристаллы с т. пл. 290—293°.



Диэтилацетиленид ртути с циклоном нагревался 15 час. Получен продукт V, где $R = C_2H_5$, белые игольчатые кристаллы с т. пл. 195—196°. Дифенилацетиленид с циклоном дает продукт V, где $R = C_6H_5$, с высокой температурой плавления.

Диалкилацетилениды ртути с ацециклоном реагируют трудно. При проведении реакций идет сильное осмоление продукта, затрудняющее выделение аддукта. Что реакции диенового синтеза диалкилацетиленидов ртути с ацециклоном идут, показывает исчезновение цвета раствора ацециклона. Выделить в чистом состоянии аддукт представилось возможным только с диэтилацетиленидом ртути VI; продукт представляет белый кристаллический порошок с т. пл. 183—187°.

Диалкилацетилениды, таким образом, могут применяться в качестве диенофилов и с их помощью можно синтезировать ртутноорганические соединения. Применимость диалкилацетиленидов ртути к реакциям с другими диенами изучается.

Поступило
23 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Dilthey, W. Schommer u. O. Trösken, Ber., **66**, 1627 (1933); W. Dilthey, I. Thewalt u. O. Trösken, Ber., **67**, 1958 (1934); W. Dilthey, I. ter Horst u. A. Schaefer, J. prakt. Chem., **148**, 53 (1937). ² Б. А. Арбузов, В. С. Абрамов и Я. Девятов, ЖОХ, **9**, 1559 (1939); W. Dilthey u. M. Leonherd, Ber., **73**, 430 (1940). ³ В. С. Абрамов и Ц. Митрополитанская, ЖОХ, **10**, 205 (1940); В. С. Абрамов и Н. П. Цыпленкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 60 (1944). ⁴ В. С. Абрамов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 330 (1945). ⁵ W. Dilthey, S. Henkels u. A. Schaefer, Ber., **71**, 974 (1938). ⁶ W. Dilthey u. S. Henkels, J. prakt. Chem., **149**, 35 (1937). ⁷ W. Dilthey u. G. Hurtig, Ber., **67**, 2004 (1934).