

В. С. АБРАМОВ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ЦИКЛОНАМИ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 22 VII 1948)

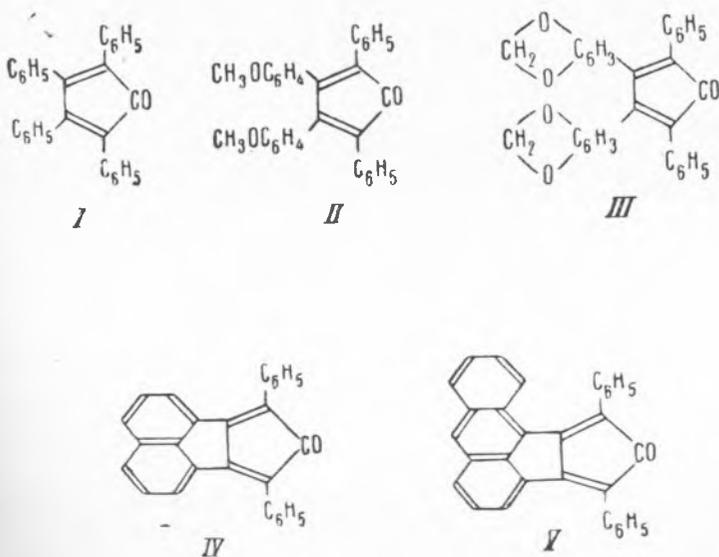
Циклонами (1) Дильтей назвал арилированные производные циклопентадиенона.

Циклопентадиенон как циклическое соединение имеет, безусловно, дис-бутадиеноидную систему сопряженных двойных связей, активированную карбонильной группой.

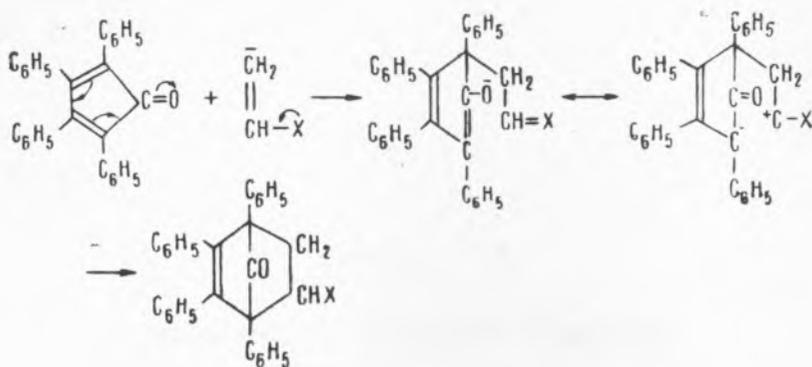
Такая система должна легко вступать в реакции диенового синтеза. Действительно, как показали Дильтей с сотрудниками и другие исследователи, циклоны вступают в многочисленные реакции диенового синтеза.

Так, циклоны реагируют с малеиновым ангидридом (2), пропиоловым альдегидом, пропиоловой кислотой, фенилацетиленом, дифенилацетиленом, фенилэтиленом, дифенилэтиленом (2), бутадиеном (3), хинонами (4) и др.

Нами было изучено действие на циклон (I), анизилциклон (II), пиперилциклон (III), ацециклон (IV) и ацеантренциклон (V) (5) этиленовых диенофилов вида $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{X}$, где X — неуглеродный атом. А именно, в качестве диенофилов были взяты винилгаллоидпроизводные, виниловые простые и сложные эфиры и др.]



В случае циклонов, очевидно, имеет место иной тип диеновой реакции, нежели описанный Прайсом (6). Механизм протекающих реакций можно изобразить так:

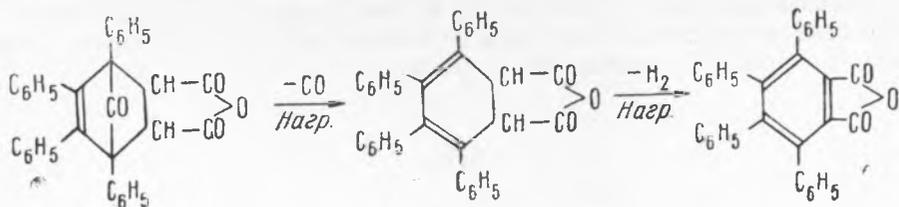


где $X = \text{Hal}$, OR или OCOR .

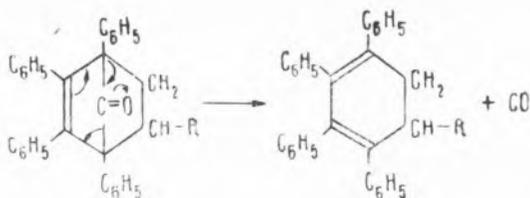
Активный промежуточный комплекс может иметь различные резонансные структуры. Нуклеофильный 2-й углеродный атом циклона с электронофильным α -углеродным атомом диенофила легко образуют кольцо.

Во всех изученных случаях конечным продуктом получают углеводороды — соответствующие производные бензола. Выделить продукты присоединения не удалось ни в одном случае. При проведении реакций диенового синтеза вылетает эндокарбонильный мостик и отщепляется молекула HX ; в случае простых виниловых эфиров — это спирт, в случае сложных — кислота или галоидоводород в случае винилгалогидопродуктов.

Эндокарбонильный мостик вылетает и при других реакциях диенового синтеза с циклонами при нагревании продукта присоединения до соответствующей температуры. Так например, аддукт малеинового ангидрида и циклона при нагревании дает следующие продукты (2):

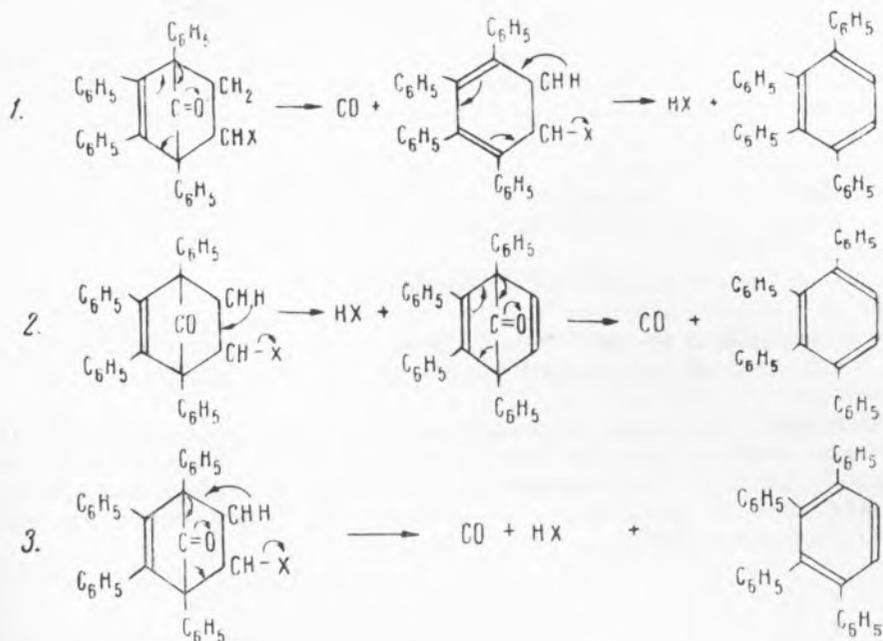


Механизм вылета эндокарбонильного мостика в этом общем случае (где R — альдегидная, карбоксильная или другая группа) можно изобразить схемой



В описываемом случае, когда при реакции диенового синтеза идет одновременное отщепление эндокарбонильного мостика и молекулы HX (где $X = \text{OR}$, OCOR или галоид), можно сделать несколько пред-

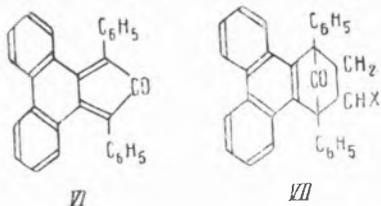
положений: 1) сначала отщепляется CO, потом молекула HX; 2) сначала отщепляется HX, потом CO; или 3) одновременно CO и HX. Механизмы протекающих отщеплений можно изобразить схемами



Убедительных доказательств в пользу той или иной схемы не имеется; однако нам кажется, что, наиболее вероятно, отщепление CO и HX идет одновременно. В продукте присоединения имеется два возбуждающих центра: 1) карбонильная группа и 2) полярнонегативная группа X. При одновременном их действии происходит круговое смещение электронов с отщеплением водорода в виде H^+ , разрывом эндокарбонильного мостика с последующим выделением CO и отщеплением X, который с H^+ образует молекулу HX.

Фенциклон (VI), как по нашим исследованиям, так по исследованиям Дильтея и др., является наиболее реакционноспособным. Действительно, фенциклон присоединяет многие диенофилы с значительно большей легкостью, чем другие циклоны. Фенциклон реагирует с хиноном, α - и β -нафтохинонами и производными хинонов, тогда как другие циклоны в реакции диенового присоединения к фенцикло-ну простых виниловых эфиров, сложных виниловых эфиров и непредельных галоидопродуктов типа бромистого винила получены продукты присоединения (VII), в противоположность другим цикло-нам (5)

В изученных нами случаях диенового присоединения к фенцикло-ну простых виниловых эфиров, сложных виниловых эфиров и непредельных галоидопродуктов типа бромистого винила получены продукты присоединения (VII), в противоположность другим цикло-нам (5)



где X = OC_4H_9 , OC_5H_9 изо, OC_6H_5 , $OSON$, $OSOCN_3$, Cl или Br.

Аддукты представляют собой хорошо образованные кристаллические продукты. Аддукты устойчивы при обычных условиях. Пла-

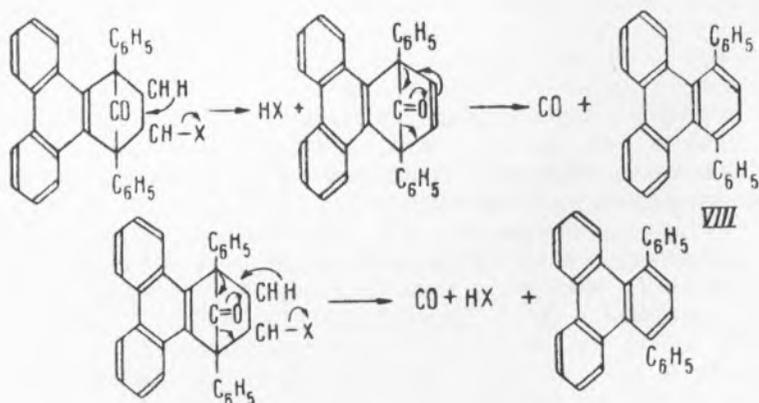
вятся с вспениванием, очевидно, от происходящего выделения окиси углерода.

Особое поведение фенциклона, легкая склонность к реакциям присоединения и склонность к образованию устойчивых аддуктов, в отличие от всех других циклонов, надо объяснить стремлением к образованию устойчивой ароматической структуры ядра фенантрена. Стремление к ароматизации при образовании аддукта объясняет большую реакционную способность, с какой протекают реакции диенового синтеза, и устойчивость аддукта.

Нами было изучено термическое разложение аддуктов. Разложение производилось нагреванием аддукта в высококипящих растворителях. В результате разложения получен углеводород — производный трициклона (VIII).

Попытка постепенного разложения аддукта с вылетом сначала эндокарбонильного мостика и последующим дегидрированием остатка для превращения в ароматическое производное, как это было наблюдается в случае присоединения к фенциклону малеинового ангидрида, не увенчалась успехом.

Разложение аддуктов фенциклона, очевидно, может идти по предложенным выше схемам, за исключением первой, маловероятной, так как двойная связь, обуславливающая вылет эндокарбонильного мостика, находится в ароматической системе ядра фенантрена. Схемы можно изобразить так:



Вполне вероятно, что в изучаемых процессах имеют не маловажное значение стерические факторы и пространственное строение циклонов.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
7 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Dilthey u. Quint, J. pr. Chem., **128**, 148 (1930); M. Dilthey, I ter Horst u. W. Schommer, *ibid.*, **143**, 189 (1935). ² W. Dilthey, W. Schommer u. O. Trösken, Ber., **66**, 1627 (1933); W. Dilthey, I. Thewalt u. O. Trösken, *ibid.*, **67**, 1958 (1934); W. Dilthey, I ter Horst u. A. Schaefer, J. pr. Chem., **148**, 53 (1937); W. Dilthey u. Sehta Henkels, *ibid.*, **149**, 85 (1937); W. Dilthey u. G. Hurtig, Ber., **67**, 2004 (1934); W. Dilthey, W. Schommers u. A. Schaefer, Ber., **71**, 974 (1938). ³ W. Dilthey, W. Schommer, W. Hörschen u. Dierichs, Ber., **68**, 1159 (1935). ⁴ Б. А. Арбузов, В. С. Абрамов и Я. Б. Девятков, ЖОХ, **9**, 1559 (1939); W. Dilthey u. M. Leonhard, Ber., **73**, 431 (1940). ⁵ В. С. Абрамов и Н. П. Цыпленкова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 60 (1944); В. С. Абрамов, там же, № 4, 320 (1945). ⁶ C. Price, Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds, 1946.