

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Е. Г. КАТАЕВ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С СЕЛЕНОФЕНОМ И ЕГО ГОМОЛОГАМИ

Известно, что фуран и его гомологи легко вступают в реакции диенового синтеза с образованием аддуктов, содержащих эндокислородный мостик. При этом кислородный мостик является настолько устойчивым, что даже при высоких температурах не отщепляется как таковой (1). Однако аналог фурана — тиофен и его гомологи совершенно не вступают в реакции диенового синтеза. В литературе описано лишь два случая, когда удалось провести диеновый синтез с производными тиофена.

Так, Клапп (2), присоединяя к 2,3,4,5-ди-(1,8-нафтилен)-тиофену при 225° малеиновый ангидрид и при 320° стильбен, получил, соответственно, 3,4,5,6-ди-(1,8-нафтилен)-фталевый ангидрид и 1,2-дифенил-3,4,5,6-ди-(1,8-нафтилен)-бензол; причем в обоих случаях эндоиомостик отщеплялся в виде сероводорода.

Аллену (3) удалось присоединить малеиновый ангидрид к изобензотиофену и выделить аддукт с эндоиомостиком. Мостик оказался настолько прочным, что при 245° происходила лишь диссоциация аддукта на диеновые компоненты.

Нам удалось показать, что селенофен, 2-метилселенофен и 2,5-диметилселенофен вступают в диеновый синтез с малеиновым ангидридом при нагревании в течение 16 час. при 150°. При более низких температурах (100—120°) диеновый синтез не идет.

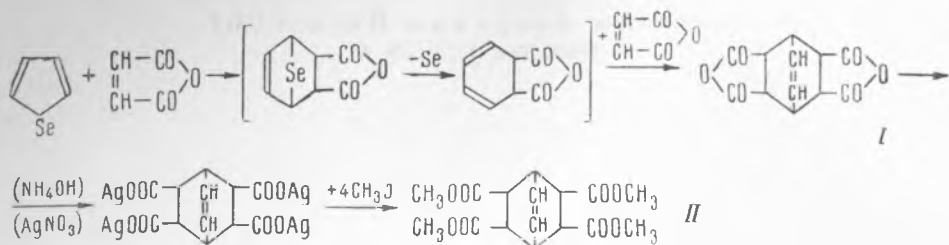
Продукт присоединения с эндоселеновым мостиком не был выделен. Во всех случаях в процессе реакции происходит выделение элементарного селена (выделение сероводорода не наблюдалось). Данные элементарного анализа и получение производных продуктов присоединения показали, что:

а) 1 моль селенофена с 2 молями малеинового ангидрида образует 3,6-эндо-(α,β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид (I) (32%) с т. пл. 345—349 (блок, разл.) (4) (тетраметиловый эфир соответствующей кислоты (II) имел т. пл. 130—131°) (4);

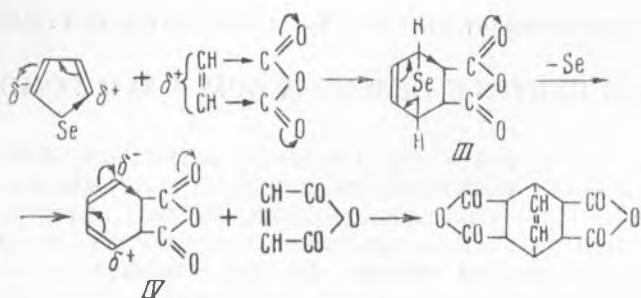
б) 1 моль 2-метилселенофена с 2 молями малеинового ангидрида образует 3-метил-3,6-эндо-(α,β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофтале-вый ангидрид (30%) с т. пл. 296—298° (блок, разл.) (тетраметиловый эфир соответствующей кислоты имел т. пл. 166—167°);

в) 1 моль 2,5-диметилселенофена с 2 молями малеинового ангидрида образует 3,6-диметил-3,6-эндо-(α,β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофтале-вый ангидрид (25%) с т. пл. 302—304° (блок, разл.) (тетраметиловый эфир соответствующей кислоты имел т. пл. 203,5—204,5°).

Описанные реакции, на примере селенофена, можно представить следующей схемой:



Механизм протекающих реакций, с точки зрения электронных представлений, можно изобразить так:



В отличие от атома серы в тиофене, атом селена в селенофене, в силу своей большой металличности, может явиться причиной электронных смещений в ядре, в результате чего активируются концы диеновой системы селенофена и происходит реакция диенового синтеза.

Однако в образовавшемся аддукте (III), вследствие наличия двух электрофильных центров, какими являются карбонильные группы, происходит ослабление 3,6-связей селена, что ведет к его отделению и образованию диеновой системы (IV), реагирующей со второй молекулой малеинового ангидрида обычным порядком. Тот факт, что в опытах Клаппа выделялась в виде сероводорода, а в наших опытах селен — в элементарном виде, не должен вызывать удивления. В первом случае диеновый синтез проводился при 225—320°, т. е. в условиях, благоприятных для дегидрирования серой, в то время как известно, что температура дегидрирования селеном лежит в пределах 300—360°, т. е. в наших опытах, когда температура не превышала 150°, образование селеноводорода не могло иметь места.

Были поставлены опыты присоединения к селенофену акрилонитрила и α -нафтохинона при 150—200°.

Однако в каждом случае компоненты реакции возвращались обратно.

Экспериментальная часть

4 г (1 моль) селенофена и 6 г (2 моля) малеинового ангидрида нагревались в запаянной трубке при 150° в течение 16 час. Затвердевшее содержимое трубки отмывалось от смолы горячим этилацетатом. Выделенные крупные призматические кристаллы, смешанные с элементарным селеном, не растворяются ни в одном из обычных органических растворителей; они были отделены от селена механическим отбором и отмучиванием водой.

Общий выход 2,4 г (32%) 3,6-эндо-(α,β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофталевого ангидрида с т. пл. 345—349° (блок, разл.) (4). С трудом сублимируется в виде прозрачных, блестящих пластинок. Продукт растворением в 25% растворе аммиака и последующим

осаждением раствором азотнокислого серебра был переведен в серебряную соль соответствующей тетракарбоновой кислоты.

Анализ

0,1176 г вещества; 0,0705 г Ag
Найдено %: Ag 59,95
 $C_{12}H_8O_8Ag_4$. Вычислено %: Ag 60,63

0,6 г сухой серебряной соли, 30 мл сухого бензола и 10 мл свежеперегнанного иодистого метила нагревались на водяной бане при т. кип. бензола в течение 8 час. Выделившееся иодистое серебро отфильтровывалось и промывалось сухим бензолом. После отгонки от фильтра бензола и избытка иодистого метила маслянистый остаток выделил на следующий день некоторое количество кристаллов. Отжатые на пористой пластинке кристаллы дважды перекристаллизовывались из амилацетата. Получены сферические сростки иголок тетраметилового эфира с т. пл. 130—131° (4).

Аналогичным образом получены продукты присоединения 2 молей малеинового ангидрида к 1 молю 2-метил- и 2,5-диметил-селенофенов (очистка от селена в этих случаях облегчалась растворимостью продуктов в горячем ацетоне), а также их тетраметиловые эфиры.

3-метил-3,6-эндо-(α, β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид получен в виде мелкокристаллического порошка с т. пл. 296—298° (блок, разл.) (из амилацетата). Выход 2,7 г (30%). Растворим в ацетоне и этилацетате.

Анализ

0,1480 г вещества; 0,3224 г CO_2 ; 0,0524 г H_2O
Найдено %: C 59,41; H 3,96
 $C_{13}H_{10}O_6$. Вычислено %: C 59,54; H 3,84

Тетраметиловый эфир в виде белых, мелкокристаллических сростков имел т. пл. 166—167° (из амилацетата).

3,6-диметил-3,2-эндо-(α, β -янтарный ангидрид)- Δ^4 -тетрагидрофталевый ангидрид получен в виде белых, кристаллических сростков сферической формы с т. пл. 302—304° (блок, разл.). Выход 2,2 г (25%). Растворим в ацетоне и этилацетате.

Анализ

0,1896 г вещества; 0,4220 г CO_2 ; 0,0756 г H_2O
Найдено %: C 60,70; H 4,46
 $C_{14}H_{12}O_6$. Вычислено %: C 60,87; H 4,37

Тетраметиловый эфир в виде белых, сферических сростков кристаллов имел т. пл. 203,5—204,5 (из амилацетата).

Анализ

0,1144 г вещества; 0,2446 г CO_2 ; 0,0684 г H_2O
Найдено %: C 58,31; H 6,69
 $C_{18}H_{24}O_8$. Вычислено %: C 58,69; H 6,56.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном
университете им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
3 II 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Norton, Chem. Rev., **31**, 468 (1942). ² D. Klapp, J. Am. Soc., **61**, 2733 (1939). ³ C. Allen and J. Gates, *ibid.*, **65**, 1283 (1943). ⁴ O. Diels u. K. Alder, Lieb. Ann., **490**, 264 (1932).