

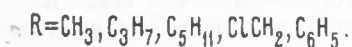
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ, М. Я. КАРПЕЙСКИЙ и
Г. В. АЛЕКСАНДРОВА

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНАМИ. КОНДЕНСАЦИЯ С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Изученные нами в предыдущих работах химические превращения алкил- β -хлорвинилкетонов (¹⁻⁴) демонстрируют высокую реакционную способность этих соединений и широкие возможности их применения в органическом синтезе, в первую очередь в синтезе гетероциклических соединений. Описанные ранее превращения β -хлорвинилкетонов основывались главным образом на реакционной способности атома хлора и карбонильной группы. Между тем, очевидно, β -хлорвинилкетоны, являясь α, β -ненасыщенными кетонами, должны обладать и активной двойной связью, что отчасти уже видно из изученной нами реакции β -хлорвинилкетонов с алифатическими диазосоединениями (⁵).

В настоящей работе мы сообщаем о реакции диенового синтеза, характеризующей диенофильную активность β -хлорвинилкетонов.

В качестве первого объекта исследования мы избрали реакцию с одним из наиболее активных диенов — циклопентадиеном. Оказалось, что последний очень легко, прямо при смешении, в отдельных случаях с саморазогреванием, реагирует с β -хлорвинилкетонами, в результате чего образуются с высоким выходом продукты конденсации — производные бицикло-(2, 2, 1)-гептена-5 по схеме:



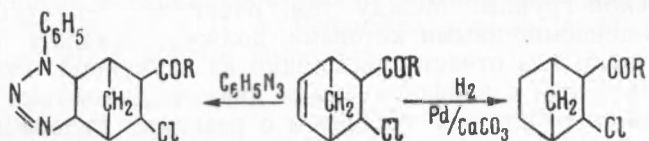
Реакцию проще всего осуществлять прямым смешением обоих реагентов без растворителя, применяя избыток диена, причем она заканчивается в течение нескольких часов. Нагревание ускоряет ее и позволяет закончить за 1—2 часа. В том случае, когда взаимодействие идет слишком энергично, как в случае фенол- β -хлорвинилкетона, реакционную смесь удобно разбавить петролейным эфиром. Диеновый синтез изучен нами для нескольких алкил- β -хлорвинилкетонов (метил-, пропил- и амил- β -хлорвинилкетоны), а также для хлорметил- β -хлорвинилкетона и фенол- β -хлорвинилкетона.

Во всех случаях реакция идет гладко и не сопровождается какими-либо существенными побочными процессами. Анализ и константы полученных веществ указывают на то, что они представляют собой соответствующие 2-ацил-3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептены(-5), и, таким образом, реакция не сопровождается отщеплением элементов хлоро-

водорода от продукта конденсации, что можно было бы ожидать на основании общеизвестной способности к отщеплению галоидоводорода от β -галоидэтилкетонов, производными которых являются полученные нами вещества.

Алкилхлорбициклопентенилкетоны, полученные при конденсации алкил- β -хлорвинилкетонов, — жидкости с характерным запахом, постепенно разлагающиеся при хранении. Они кипят в интервале 2—3°, что, может быть, следует отнести за счет того, что полученные вещества являются смесью стереоизомеров (можно ожидать образования четырех стереоизомеров). Хлорметил- и фенил- β -хлорвинилкетоны при конденсации дают кристаллические устойчивые аддукты.

Структура полученных соединений, помимо результатов анализа, следует из некоторых их реакций, изученных нами на примере метил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептен(-5)-ил)-кетона (и его фенильного аналога). Наличие карбонильной группы подтверждено образованием семикарбазона, метильной группы в соседстве с карбонилем — положительной иодоформенной пробой. Далее, как метильный, так и фенильный аналоги при гидрировании над палладием на карбонате кальция поглощают один моль водорода и гладко дают дигидропроизводные, что указывает на наличие в них одной двойной связи. Наконец, полученные соединения реагируют с фенилазидом, образуя продукты присоединения, что, согласно данным Альдера и Штейна (6), характерно для двойной связи системы бицикло-(2, 2, 1)-гептена-5.



Аддукт фенилазида и метил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептен(-5) ил)-кетона оказался густым некристаллизующимся маслом, разлагающимся постепенно при хранении с выделением азота. Его не удалось очистить. Однако фенильный аналог образует кристаллический аддукт с фенилазидом, анализ которого дал хорошие результаты.

Небезынтересно отметить несколько необычное поведение атома хлора в полученных производных бициклопентена. Несмотря на неоднократные попытки, нам не удалось осуществить его замену на водород. Так, гидрирование как над палладием, так и над платиной не дало результата. Столь же неудачной оказалась попытка провести дегалоидирование действием цинковой пыли или цинк-медной пары в ледяной уксусной кислоте; в обоих случаях из продуктов реакции удалось выделить лишь небольшие количества высококипящего вещества, что свидетельствует о том, что реакция в желаемом направлении не идет.

Проведенное исследование показывает, что β -хлорвинилкетоны различной структуры вступают в диеновый синтез.

Экспериментальная часть

Метил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептен(-5) и л)-кетон. 14,0 г метил- β -хлорвинилкетона (1) смешано с 15,0 г свежеперегнанного циклопентадиена (т. кип. 40,5—41,5°). После непродолжительного индукционного периода (10—15 мин.) наступает реакция, сопровождающаяся саморазогреванием; реакционная смесь охлаждена, а затем, для окончания реакции, нагрета на водяной бане в течение 1 часа. Затем реакционная смесь подвергнута перегонке в вакууме; после отгонки небольшого количества дициклопентадиена собрана фракция

с т. кип. 78—82° при 5 мм. После вторичной перегонки вещество имело т. кип. 80—82° при 5 мм, $d_4^{20} = 1,1428$, $n_D^{20} = 1,5016$. MR_D найд. 43,84, MR_D выч. 43,79. Выход 16,0 г (88% теории).

Найдено %: С 63,52, 63,58; Н 6,66, 6,69
 $C_9H_{11}OCl$. Вычислено %: С 63,34; Н 6,49

Бесцветное масло с приятным камфарным запахом, постепенно темнеющее при хранении. При обработке щелочным раствором иода выпадает осадок иодоформа. Очень быстро обесцвечивает перманганат. Реагирует с фенилазидом в растворе этилацетата, образуя густое некристаллизующееся масло, разлагающееся быстро при незначительном подогревании, медленно — при хранении.

Семикарбазон получен обычным способом в водном спирте. После перекристаллизации из спирта — блестящие мелкие кристаллы, т. пл. 153—155° (с разложением).

Найдено %: N 18,25, 18,18
 $C_{10}H_{14}ON_3Cl$. Вычислено %: N 18,45

Пропил-2-(3-хлорбицикло-(2,2,1)-гептен(-5)ил)-кетон. Получен в аналогичных условиях из 4,0 г пропил-β-хлорвинилкетона (1) и 5,0 г циклопентадиена. Дважды перегнанное в вакууме вещество имело т. кип. 98—100° при 5 мм, $d_4^{20} = 1,0918$, $n_D^{20} = 1,4941$. MR_D найд. 52,85, MR_D выч. 53,03. Выход 5,2 г (86,6% теории).

Найдено %: С 66,68, 66,54; Н 7,64, 7,70
 $C_{11}H_{15}OCl$. Вычислено %: С 66,65; Н 7,52

Бесцветное масло с характерным запахом, темнеющее при хранении.

Амил-2-(3-хлорбицикло-(2,2,1)-гептен(-5)ил)-кетон. Получен аналогично из 19,0 г амил-β-хлорвинилкетона (7) и 38 г циклопентадиена. После двухкратной перегонки в вакууме вещество имело т. кип. 107—109° при 2 мм, $d_4^{20} = 1,0565$, $n_D^{20} = 1,4920$. MR_D найд. 62,13, MR_D выч. 62,27. Выход 20,5 г (75% теории).

Найдено %: С 68,98, 68,98; Н 8,53, 8,44
 $C_{13}H_{19}OCl$. Вычислено %: С 68,85; Н 8,45

Почти бесцветное масло с характерным запахом, постепенно темнеет при хранении, почти мгновенно обесцвечивает перманганат.

Хлорметил-2-(3-хлорбицикло-(2,2,1)-гептен(-5)ил)-кетон. 6,0 г хлорметил-β-хлорвинилкетона смешано с 6,0 г циклопентадиена и оставлено на сутки. Потемневшая реакционная смесь подвергнута перегонке в вакууме. После отгонки небольшого количества дициклопентадиена собрана фракция с т. кип. 116—118° при 6 мм, которая полностью закристаллизовалась в приемнике. После перекристаллизации из петролейного эфира — бесцветные крупные кристаллы, т. пл. 62—63°. Выход 3,5 г (40% теории).

Найдено %: С 52,65, 52,71; Н 5,21, 5,20
 $C_9H_{10}OCl_2$. Вычислено %: С 52,70; Н 4,91

Хорошо растворяются в обычных органических растворителях, хуже в петролейном эфире, не растворяются в воде.

Фенил-2-(3-хлорбицикло-(2,2,1)-гептен(-5)ил)-кетон. К раствору 15,0 г фенил-β-хлорвинилкетона в 20 мл петролейного эфира добавлено 15,0 г свежеперегнанного циклопентадиена и реакционная смесь охлаждена ледяной водой. Через 10—15 мин. с заметным разогреванием началось выделение бесцветного кристаллического продукта присоединения, и вскоре вся реакционная смесь почти

полностью закристаллизовалась. Через 2 часа кристаллы отфильтрованы, промыты небольшим количеством холодного петролейного эфира. После перекристаллизации из спирта — бесцветные иглы, т. пл. 102°. Выход 14,5 г (70% теории).

Найдено %: С 71,85, 71,95; Н 5,87, 5,81; Cl 15,37, 15,42
 $C_{14}H_{13}OCl$. Вычислено %: С 72,25; Н 5,63; Cl 15,23

Вещество хорошо растворяется в ацетоне, растворяется в спирте, плохо растворяется в петролейном эфире, не растворяется в воде.

А ддукт с фенилазидом. К раствору 1 г продукта конденсации в 10 мл этилацетата добавлено 0,5 г фенилазида, и смесь оставлена при комнатной температуре. Через 3 дня начал выпадать кристаллический осадок, который через неделю отфильтрован и промыт небольшим количеством этилацетата. Бесцветные мелкие иглы, т. пл. 169° (с разложением). Выход 1,05 г.

Найдено %: N 12,09, 12,00
 $C_{20}H_{18}ON_3Cl$. Вычислено %: N 11,94

При попытке перекристаллизовать вещество из органических растворителей оно разлагалось с выделением азота.

Гидрирование метил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептен (-5)ил)-кетона. 9,0 г вещества в 75 мл сухого эфира гидрировалось над палладием на карбонате кальция. В течение 1 часа 15 мин. поглотилось 1,20 л водорода (теоретически требуется 1,24 л). Катализатор отфильтрован, эфир отогнан и остаток подвергнут перегонке в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 83—86° при 4 мм. После вторичной перегонки метил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептил)-кетон имел т. кип. 84—86° при 4 мм, $d_4^{20} = 1,1328$, $n_D^{20} = 1,4915$. MR_D найд. 44,36. MR_D выч. 44,26. Выход количественный.

Найдено %: С 62,78, 62,63; Н 7,71, 7,62; Cl 20,72, 20,63
 $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: С 62,60; Н 7,53; Cl 20,57

Бесцветное масло с приятным камфарным запахом, не обесцвечивает перманганат.

Гидрирование фенил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептен (-5)ил)-кетона. 2,0 г вещества в 50 мл сухого эфира гидрировалось над палладием на карбонате кальция. В течение 10 мин. поглотилось 210 мл водорода (теоретически требуется 203 мл). Катализатор отфильтрован и остаток после удаления эфира перекристаллизован из петролейного эфира. Фенил-2-(3-хлорбицикло-(2, 2, 1)-гептил)-кетон — бесцветные иглы, т. пл. 78°. Выход количественный.

Найдено %: С 71,65, 71,52; Н 6,56, 6,50; Cl 14,85, 14,97
 $C_{14}H_{15}OCl$. Вычислено %: С 71,63; Н 6,44; Cl 15,11

Хорошо растворяется в обычных органических растворителях, хуже в петролейном эфире.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 350 (1950). ² А. Н. Несмеянов и Н. К. Кочетков, ДАН, 77, 65 (1951). ³ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 395 (1951). ⁴ Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская и А. Н. Несмеянов, ДАН, 79, 799 (1951). ⁵ А. Н. Несмеянов и Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 686 (1951). ⁶ К. Alder u. G. Stein, Lieb. Ann., 485, 211 (1931). ⁷ Н. К. Кочетков, А. Гонсалес и А. Н. Несмеянов, ДАН, 79, 609 (1951).