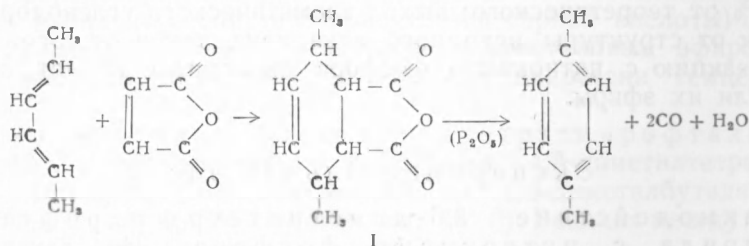


Р. Я. ЛЕВИНА, В. Р. СКВАРЧЕНКО, В. Н. КОСТИН и Н. С. КАТАЕВА

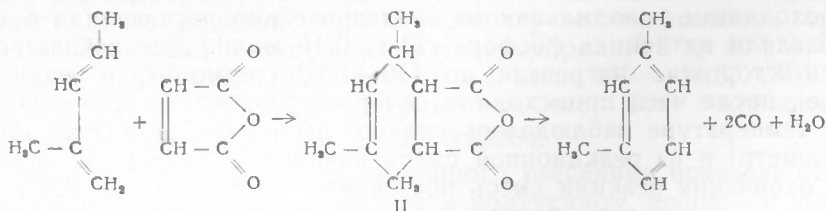
**СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ. НОВАЯ РЕАКЦИЯ
ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ (ПРОДУКТОВ ДИЕНОВОВОГО
СИНТЕЗА) С ПЯТИОКИСЬЮ ФОСФОРА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 IV 1953)

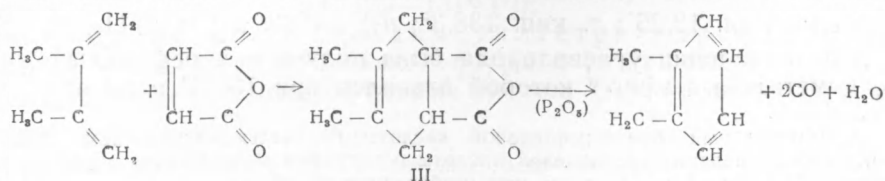
По ходу наших исследований в области диеновых углеводов мы осуществили новую реакцию — расщепление аддуктов диеновых углеводов с малеиновым ангидридом под действием пятиокиси фосфора. При нагревании этих аддуктов, являющихся тетрагидрофталевыми ангидридами, с пятиокисью фосфора протекает одновременное отщепление воды и двух молекул окиси углерода, в результате чего получаются ароматические углеводороды. Так, из 3,6-диметилтетрагидрофталевого ангидрида был получен *n*-ксилол (выход 80%):



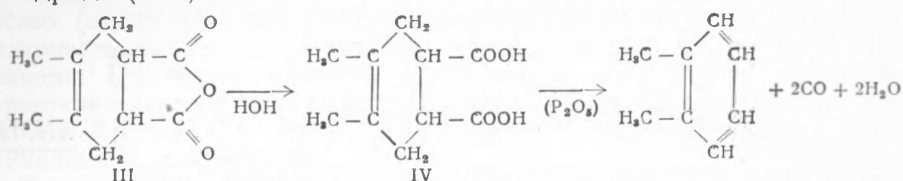
Из 3,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида был получен *m*-ксилол (выход 60%):



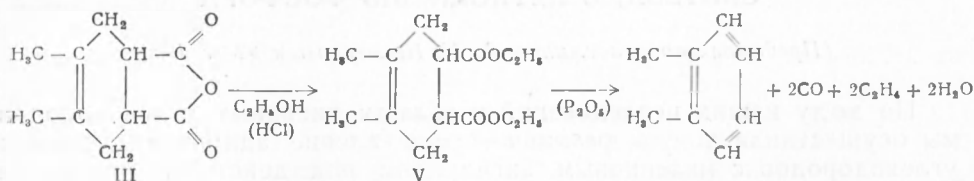
Реакция между пятиокисью фосфора и 4,5-диметилтетрагидрофталевым ангидридом привела к образованию *o*-ксилола (выход 40%):



Было установлено далее, что не только ангидриды тетрагидрофталевых кислот, но и сами кислоты претерпевают подобное расщепление: так, из 4,5-диметилтетрагидрофталевой кислоты был получен *o*-ксилол с более высоким выходом (80%), чем из соответствующего ангидрида (40%):



Диэтиловый эфир 4,5-диметилтетрагидрофталевой кислоты также оказался способным расщепляться с образованием *o*-ксилола (выход 31%); газообразными продуктами реакции в этом случае явились окись углерода и этилен (идентифицированный в виде дибромида):



Таким образом, превращение ангидридов тетрагидрофталевых кислот (аддуктов малеинового ангидрида с сопряженными алкадиенами) и самих тетрагидрофталевых кислот или их диэтиловых эфиров под действием пятиоксида фосфора в ароматические углеводороды представляет собой реакцию общего характера и протекает с выходом в 30—80% от теоретического; выход ароматического углеводорода зависит как от структуры исходного алкадиена, так и от того, вводятся ли в реакцию с пятиокисью фосфора ангидриды кислот, сами кислоты или их эфиры.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 3,6-диметилтетрагидрофталевого ангидрида с пятиокисью фосфора. Из гексадиена-2,4 (т. кип. 80—82° при 745 мм; n_D^{20} 1,4515⁽¹⁾) и малеинового ангидрида получали 3,6-диметилтетрагидрофталевого ангидрида (2) с т. пл. 94°. Ангидрид (29 г, 0,16 мол.), помещенный в колбу Вюрца (на 250 мл) с нисходящим холодильником, предварительно расплавились и к нему прибавляли пятиокись фосфора (23 г, 0,16 мол.). Для начала реакции смесь осторожно нагревали до 110—120° (термометр в реакционной массе), после чего происходило саморазогревание до 150—160°. При этой температуре наблюдалось сильное выделение газа (газ собирался в газометр) и из реакционной смеси начинал отгоняться углеводород. Для окончания реакции смесь постепенно нагревали до 250°. Полученный углеводород промывали теплым раствором соды, водой, 80% серной кислотой и снова водой, высушивали хлористым кальцием и перегоняли над натрием (13 г, 80% от теоретического): т. пл. 13°; т. кип. 137—137,5° (755 мм); n_D^{20} 1,4962; d_4^{20} 0,8613. Литературные данные⁽³⁾: т. пл. 13,25°; т. кип. 138,3°; n_D^{20} 1,4959; d_4^{20} 0,86111.

При окислении углеводорода была получена терефталевая кислота, диметилловый эфир* которой плавился при 139,5° и не обнаружил

* Диметилловый эфир терефталевой кислоты получался насыщением хлористым водородом суспензии терефталевой кислоты в абсолютном метиловом спирте. Из реакционной смеси эфир осаждался при разбавлении водой.

депрессии температуры плавления смешанной пробы с заведомым диметилловым эфиром терефталевой кислоты (т. пл. 140°).

Изучение спектра комбинационного рассеяния* подтвердило, что полученный *n*-ксилол не содержал примесей *o*- и *m*-ксилола. Анализ выделившегося газа (6,5 л, 0,3 мол.) показал, что он являлся окисью углерода (на 97%) и не содержал двуокиси углерода.

Взаимодействие 3,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида с пятиокисью фосфора. Смесь сопряженных диенов — 2-метилпентадиена-1,3 и 2-метилпентадиена-2,4, полученных дегидратацией диметилаллилкарбинола⁽⁴⁾, обрабатывалась малеиновым ангидридом в диоксане (в присутствии гидрохинона). После отгонки (в вакууме при комнатной температуре) диоксана и не вступившего в реакцию 2-метилпентадиена-2,4^(4,5) оставшийся аддукт 2-метилпентадиена-1,3 — 3,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида (II) — перекристаллизовывался из петролейного эфира; т. пл. 54°.

Реакция между 3,5-диметилтетрагидрофталевым ангидридом (36 г, 0,2 мол.) и пятиокисью фосфора (28 г, 0,2 мол.) проводилась в тех же условиях, какие описаны для 3,6-диметилтетрагидрофталевого ангидрида. После указанной выше обработки полученный *m*-ксилол (12,4 г, выход 60%) перегонялся на колонке (40 теоретических тарелок) над натрием: т. пл. —44°; т. кип. 139,4° (758 мм); n_D^{20} 1,4982; d_4^{20} 0,8649. Литературные данные⁽³⁾: т. пл. —48,13°; т. кип. 138,83°; n_D^{20} 1,4971; d_4^{20} 0,86412.

Исследование спектра комбинационного рассеяния подтвердило индивидуальность полученного *m*-ксилола.

Окислением *m*-ксилола была получена изофталевая кислота, диметилловый эфир которой (полученный нагреванием в запаянной ампуле кислоты и метилового спирта в присутствии серной кислоты) плавился при 63°; смешанная проба с заведомым диметилловым эфиром изофталевой кислоты (т. пл. 64°) не показала депрессии температуры плавления.

Взаимодействие 4,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида с пятиокисью фосфора. 4,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида (III), полученный из 2,3-диметилбутадиена-1,3 (т. кип. 69—70°; n_D^{20} 1,4385), имел т. пл. 78°⁽²⁾. Реакция между 4,5-диметилтетрагидрофталевым ангидридом (36 г, 0,2 мол.) и пятиокисью фосфора (28 г, 0,2 мол.) проводилась в описанных выше условиях. Углекислый газ начинал отгоняться при 190—200° в реакционной смеси; при этой же температуре наблюдалось особенно сильное выделение газа (анализ газа показал, что и в этом случае отщеплялась окись углерода). Промытый и высушенный углекислый газ (8,5 г, 40% от теоретического) перегонялся над натрием: т. кип. 143—143,5° (750 мм); n_D^{20} 1,5058; d_4^{20} 0,8797. Литературные данные для *o*-ксилола⁽³⁾: т. кип. 144,35—144,42°; n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 0,88004.

Исследование спектра комбинационного рассеяния показало отсутствие примесей изомерных ксилолов в полученном препарате *o*-ксилола.

При окислении *o*-ксилола была получена фталевая кислота, ангидрид которой (полученный возгонкой кислоты) плавился при 130° (литературные данные: т. пл. 129—131°⁽⁶⁾).

Взаимодействие 4,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида и ее диэтилового эфира с пятиокисью фосфора. 4,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида (IV) (в литературе не

* Выражаем благодарность Е. Г. Трещовой за произведенные ею спектроскопические исследования полученных ксилолов.

описана) получалась из ангидрида (III) нагреванием его с 10% раствором едкого кали; после выпаривания раствора кислота выделялась из ее соли конц. соляной кислотой и после перекристаллизации из воды плавилась при 135° с разложением.

Найдено %: С 60,53; 60,49; Н 7,10; 7,17
Вычислено %: С 60,59; Н 7,12

При взаимодействии 4,5-диметилтетрагидрофталево́й кислоты (34,5 г, 0,17 мол.) с пятиокисью фосфора (24 г, 0,17 мол.) в тех же условиях, в каких производилось расщепление ее ангидрида, был получен *o*-ксилол (11 г, 80% от теоретического) с теми же константами, какие указаны выше.

Из 4,5-диметилтетрагидрофталевого ангидрида был получен далее диэтиловый эфир 4,5-диметилтетрагидрофталево́й кислоты* (V) с выходом 72% от теоретического (в литературе не описан): т. кип. 153° (7 мм); n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,0450; MR_D 67,52. $C_{14}H_{22}O_4F$. Вычислено: MR_D 67,49.

Найдено %: С 66,17; 66,23; Н 8,71; 8,73
Вычислено %: С 66,11; Н 8,72

Взаимодействие полученного эфира (20 г, 0,08 мол.) с пятиокисью фосфора (18,5 г, 0,13 мол.) привело к образованию *o*-ксилола (2,6 г, выход 31%), окиси углерода и этилена. Этилен был идентифицирован получением 1,2-дибромэтана (15 г, 52% от теоретического, считая на исходный эфир): т. кип. 23° (5 мм); n_D^{20} 1,5392. Литературные данные (?): т. кип. 37° (20 мм); n_D^{20} 1,5380.

Поступило
11 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. Я. Левина, Л. А. Дерендяева, А. А. Файнзильберг, ЖОХ, 16, 817 (1946). ² O. Diels, K. Alder, Lieb. Ann., 470, 102 (1929). ³ П. А. Бажулин, Б. А. Казанский и др., Изв. АН СССР, ОХН, 501 (1950). ⁴ Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг и др., ЖОХ, 21, 233 (1951). ⁵ G. Vachman, Ch. Goebel, J. Am. Chem. Soc., 64, 787 (1942). ⁶ В. Джонсон, Р. Шеннан, Р. Рид, Органические реактивы для органического анализа, 1948, стр. 95. ⁷ M. O. Foster, S. H. Newman, J. Chem. Soc., 97, 2573 (1910); G. Bonino, Gazz. Chim. Ital., 55, 342 (1925).

* 20 г ангидрида в 100 мл абс. спирта насыщались хлористым водородом при охлаждении; реакционная смесь нагревалась затем 6—7 час., спирт отгонялся и остаток, промытый до нейтральной реакции, перегонялся в вакууме.