

УДК 547.311:547.312

УСПЕХИ ХИМИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. А. Вартамян

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	517
2. Синтез дивинилацетилена и его гомологов	517
3. Полимеризация дивинилацетилена	520
4. Гидрирование	521
5. Присоединение галогенов	522
6. Присоединение тиофенолов	523
7. Присоединение спиртов	523
8. Присоединение аминов	523
9. Присоединения алкиллития	524
10. Присоединение ROX , $ROCH_2Cl$, $C_6H_5N_2Cl$	524
11. Присоединение галогеноводородов	526
12. Окисление дивинилацетиленовых углеводородов	528
13. Циклизация	528
14. Циклогидратация	530
15. Синтез β -алкоксикетонов путем гидратации дивинилацетиленовых углеводородов в водных растворах спиртов	533
16. Алкилирование и циклоалкилирование	541
17. Диеновый синтез	542
18. Альдегиды и гликоли дивинилацетиленового ряда	544

1. Введение

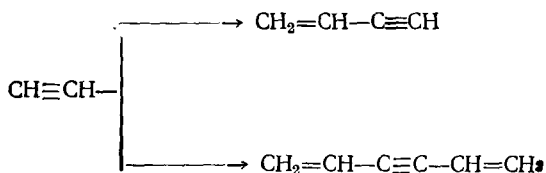
В результате интенсивной исследовательской работы в области химии ацетилена и его производных создана возможность получения на их основе многих соединений, в настоящее время выпускаемых в заводских масштабах как полупродукты для химической промышленности. Однако большая склонность дивинилацетилена и его гомологов к полимеризации и взрывоопасность этих полимеров до последнего времени тормозили развитие химии дивинилацетилена, несмотря на то, что наличие одной тройной и двух двойных связей делают производные дивинилацетилена очень реакционноспособными соединениями и интересным сырьем для органического синтеза. Многочисленные и разнообразные превращения этих соединений уже сейчас дают возможность наметить пути химического использования дивинилацетиленовых углеводородов.

Обзор достижений в области химии дивинилацетилена в литературе отсутствует, за исключением статьи Назарова¹, где автор останавливается только на механизме гидратации и циклизации диенинов. В предлагаемой статье мы попытались собрать и по возможности систематизировать накопленный к настоящему времени богатый материал, относящийся к данному вопросу.

2. Синтез дивинилацетилена и его гомологов

Как показали Миньонак и Сэнт-Онэ², действием на ацетилен разрядов высокой частоты при -60° образуются винилацетилен и дивинилацетилен (ДВА). Образование ДВА авторы объясняют присоединением

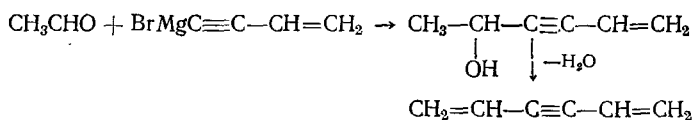
ацетилену к винилацетилену. Для синтеза ДВА большое значение имеет открытая в 1931 г. Ньюлендом с сотрудниками³ реакция полимеризации ацетилену в винилацетилен, ДВА и высшие полимеры, идущая под влиянием концентрированных водных растворов однохлористой меди и хлористого аммония:



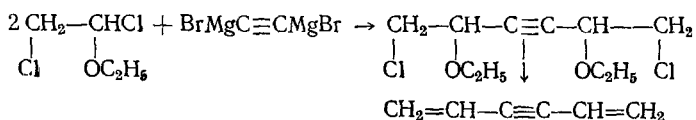
Многочисленные работы по синтезу ДВА в основном представляют собой разные варианты работ Ньютленда³. Обобщая весь имеющийся в литературе материал, эти работы можно разделить на следующие группы (имея в виду состав катализатора, условия и среду реакции): применение катализатора Ньютленда с изменением концентрации разных компонентов катализатора⁴⁻¹⁹; замена хлористого аммония другими веществами^{6, 7}; использование безводных растворителей¹⁸⁻²³; применение диспергаторов^{24, 25}; носителей²⁶; высокой температуры²⁷⁻³¹ и давления ацетилена³².

Во всех случаях, наряду с винилацетиленом, одновременно образуется и ДВА. Кроме того, контролируя условия реакции, можно направить ее как в сторону образования моновинилацетилена, так и в сторону образования ДВА и высших полимеров. Было установлено, что повышение температуры реакции и увеличение концентрации однохлористой меди приводит к увеличению количества ДВА. В одном из патентов общества Ниппон Майнинг³⁸ указывается, что ацетилен можно подвергнуть полимеризации таким образом, чтобы со 100%-ным выходом получался тример ацетилена — ДВА.

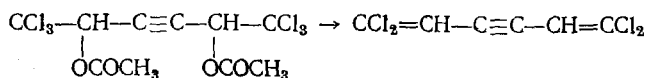
В лаборатории ДВА можно получить действием магний-бромвинилацетилена на уксусный альдегид с последующей дегидратацией полученного метилвинилэтинилкарбинола ³⁴:



Дивинилацетилен получается также при действии димагнийбромацетиленна на 1,2-дихлорэтиловый эфир с дальнейшим отщеплением этокси-группы и хлора от образующегося при этом ацетиленового дихлорида при помощи цинка ³⁵:



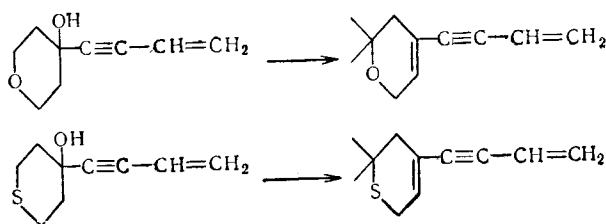
Действием цинка на ацетат ацетиленового гликоля хлораля Иоцич³⁶ получил 1,1,6,6-тетрахлордивинилацетилен:



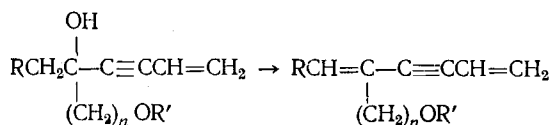
За исключением первого представителя дивинилацетиленовых углеводородов — самого ДВА, который в основном получается полимеризацией ацетилена — замещенные дивинилацетилены получаютс^я дегидра-

тацией винилацетиленовых спиртов и ацетиленовых гликолей. Благодаря работам Назарова, винилацетиленовые спирты можно считать легко доступными соединениями. Дегидратацией этих спиртов можно получить ряд дивинилацетиленов, содержащих одну замещенную винильную группу³⁷. Установлено³⁷⁻⁴⁷, что третичные винилацетиленовые спирты легко отщепляют воду при нагревании их почти со всеми дегидратирующими агентами — серной, фосфорной, уксусной, муравьиной кислотами, *n*-толуолсульфокислотой, уксусным ангидридом и т. д.

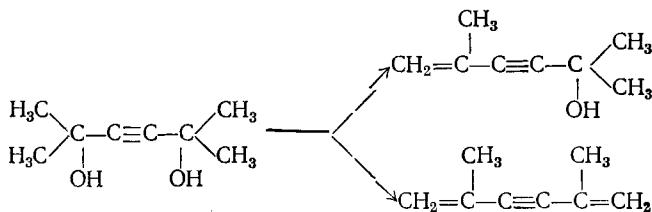
Практически наиболее удобным методом дегидратации винилэтинилкарбинолов является нагревание их с 50—60%-ной серной кислотой; при этом выход соответствующего диенина составляет 70—90%. Этот метод дегидратации дает возможность синтезировать и такие дивинилацетиленовые соединения, в которых одна винильная группа находится в гете-



роциклическом кольце^{40, 41, 47}. Дегидратация α - и β -алкоксивинилацетиленовых спиртов протекает аналогично⁴³⁻⁴⁶:



При встряхивании ацетиленовых 1,4-гликолей с 20—40%-ной серной кислотой и нагревании на водяной бане отщепляются две молекулы воды, и получаются дивинилацетиленовые углеводороды⁴⁸⁻⁵⁶. Это один из удобных методов синтеза диенинов. Дюпон⁵² установил, что дегидратация ацетиленовых гликолей протекает в две стадии с образованием замещенных винилацетиленовых спиртов, теряющих еще одну молекулу воды с образованием соответствующего диенина:



Для этих целей использовали также 60%-ную фосфорную кислоту⁵⁰. Другие авторы в качестве дегидратирующего агента применяли KHSO_4 ⁵⁷⁻⁶⁰. Залкинд и Шувалов⁶⁰ вместо KHSO_4 применяли NaHSO_4 при 150°. Марвел⁴⁹ и Бабаян⁶¹ показали, что ацетиленовые гликоли гладко дегидратируются при помощи *n*-толуолсульфокислоты при 140—150°; выходы диенинов достигают при этом 90%. Петров и Корлик⁶² установили, что для дегидратации ацетиленовых гликолей можно применять также щавелевую кислоту. Крестинский и Сумм⁶³ показали, что тетраэтилбутиндиол-1,4 подвергается дегидратации при встряхивании

с муравьиной кислотой, причем почти с теоретическим выходом получается ожидаемый диенин.

Надо отметить, однако, что при дегидратации винилацетиленовых спиртов и ацетиленовых гликолей не всегда удастся выделить ожидаемый диенин, так как в условиях реакции происходят другие побочные процессы. Иногда в условиях дегидратации диенины подвергаются прямой циклогидратации с образованием циклических кетонов⁴⁹. Часто происходит также перегруппировка Майера — Шустера⁶⁴, а также циклогидратация гликолей в соответствующие фуранидоны⁶⁵. В последнее время разработан непрерывный способ получения дивинилацетиленовых углеводородов путем парофазной дегидратации винилацетиленовых спиртов над окисью алюминия при 150—400°. Приведена технологическая схема для производства винилизопропенилацетилена⁶⁶.

3. Полимеризация дивинилацетилена

ДВА представляет собой бесцветную жидкость, быстро желтеющую при стоянии без стабилизатора; т. кип. 85°/680 мм; n_D^{20} 1,5047; d_4^{20} 0,7759⁶⁷. При хранении на воздухе он поглощает кислород, образуя перекисные соединения, и полимеризуется в хрупкий полимер, легко взрывающийся от механического воздействия — удара, трения или нагревания. При нагревании полимеризация ДВА идет значительно быстрее. Для предотвращения образования перекисных соединений опыты по полимеризации ДВА надо проводить либо в присутствии стабилизатора, либо в атмосфере инертного газа⁶⁸. При этом в первой стадии полимеризации получается вязкий продукт янтарного цвета, который постепенно густеет и превращается в ломкую неплавкую и невзрывающуюся массу⁶⁹. Последняя не растворяется в органических растворителях, отличается высокой устойчивостью по отношению к кислотам, щелочам, хлору, бром и поэтому предложена для покрытия различных поверхностей^{69, 70}. Морозов⁷¹ предложил пропитывать полимером ДВА поверхности электродов, употребляющихся при электролизе хлоридов щелочных металлов. В присутствии антиоксидантов (пирогаллол, гидрохинон, α -нафтол и др.) ДВА можно хранить в закрытом сосуде около года. При более длительном хранении он желтеет и полимеризуется. Согласно литературным данным, промежуточные жидкие полимеры ДВА обладают свойствами быстро высыхающих масел^{71–83}. Их растворы в бутилацетате и других растворителях при высыхании дают хорошие, прочные пленки. Сополимеры пропилена и амилена с ДВА и винилацетиленом, полученные в присутствии катализаторов, можно использовать для покрытия металлических и стеклянных поверхностей. При нагревании с хлористой серой ДВА превращается в смолу или в жидкую массу, также пригодную для покрытия металлов⁸⁴.

Продукты со свойствами высыхающих масел получают также при взаимодействии ДВА с многосернистым водородом. Образовавшиеся жидкие полимеры рекомендуются для изготовления пленок, лаков и для разных покрытий⁸⁵. Другие авторы применяли сероводород и серу; реакцию вели под давлением в присутствии дибутиламина, пиридина, едкого натра или аммиака⁸⁶.

Высыхающие масла получают также при действии хлора на жидкие полимеры⁸⁷ ДВА. Несмотря на то, что пленки и лаки, полученные из ДВА, быстро стареют и становятся хрупкими, эти продукты все же были рекомендованы для использования в качестве высыхающих масел⁷¹, клея для резины и металлов⁸⁷, добавок в дизельное топливо⁸⁸ и смазочные масла⁸⁹, а также пластификаторов для каучука^{90, 91}. ДВА в присутствии нафтената натрия и желатина полимеризуется с образованием каучукообразного продукта⁹². При нагревании дивинилацетилена в тече-

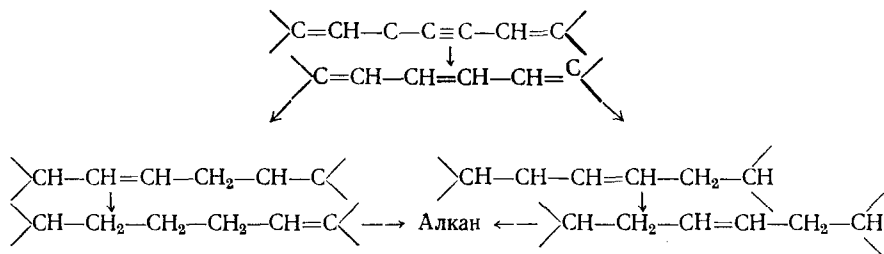
ние 10 часов при 90° он превращается в смесь димера и тримера. Карозерс перегнал димер в глубоком вакууме и установил, что его молекулярный вес равен 156, что соответствует формуле $C_{12}H_{12}$. При бромировании димеры дают окта- и декабромиды, при гидрировании поглощают 12 атомов водорода, а при окислении превращаются в *транс*-1,2-циклобутандикарбоновую кислоту⁹³. По мнению Карозерса, димер обладает строением *транс*-1,2-ди-(винилэтинил)-циклобутана, а тример — *бис*-(винилэтинилциклобутил)-ацетилен.

Замещение атомов водорода дивинилацетилена различными радикалами (алифатическими, алициклическими) повышает его устойчивость к полимеризации. Особенно сильно затормаживающее влияние на полимеризацию оказывает замещение при концевых атомах углерода. Тетразамещенные дивинилацетилены полимеризуются или очень медленно, или совершенно не способны к полимеризации. Вследствие влияния сопряженной системы двух двойных и одной тройной связи они имеют высокую экзальтацию молекулярной рефракции (до 5—6 единиц).

При стоянии одно- или двухзамещенные дивинилацетилены аналогично ДВА постепенно загустевают, затем превращаются в вязкий студень, и, наконец, в твердую массу оранжевого цвета. На стенках посуды они образуют характерные твердые перекисные соединения, которые взрываются при ударе и трении. В тонком слое дивинилацетилен в течение нескольких часов полимеризуется в твердую пленку.

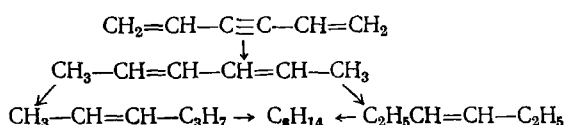
4. Гидрирование

Впервые Бломквист и Марвел⁴⁸ показали, что углеводороды ряда дивинилацетилена в присутствии платинового катализатора гидрируются полностью с образованием соответствующих предельных углеводородов. Затем было установлено, что в зависимости от природы катализатора, а также от метода его приготовления гидрирование ДВА, а также его гомологов происходит энергичнее, когда они свежеперегнаны. При этом в присутствии палладиевого катализатора гидрирование останавливается после поглощения шести атомов водорода (вместо ожидаемых восьми), тогда как в присутствии платинового катализатора поглощаются восемь атомов водорода с образованием соответствующего предельного углеводорода. Некоторые авторы^{48, 53} считают, что первая молекула водорода присоединяется по тройной связи с образованием 1,3,5-триенового соединения; вторая молекула водорода может присоединиться в положение 1,2 или 1,4. При этом в случае Pt-катализатора получается предельный углеводород, на палладии — олефиновый:



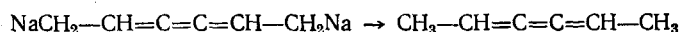
Гидрирование самого дивинилацетилена изучалось многими авторами⁹⁴⁻⁹⁹. По данным Комада⁹⁶, при этом получается гексен-3, по данным Катаке⁹⁷ — гексен-2. Исагулянц и сотрудники⁹⁹ изучали гидрирование ДВА в растворе этанола, уксусной кислоты и ксилола при нормальном давлении или под давлением водорода в присутствии никелевого катализатора. Авторы установили, что при этом получается гексадиен-2,4, образование которого объясняется двойным присоединением водорода в по-

ложение 1,4; дальнейшее гидрирование гексадиена-2,4 приводит к получению гексена-2 и гексена-3, а также гексана:



Клебанский ⁹⁴, применяя в качестве катализатора палладий, осажденный на сернистой барии, установил, что гидрирование ДВА останавливается на стадии образования триена. Другие авторы показали, что в присутствии Pt- или Ni-катализатора диенины гидрируются до соответствующих предельных углеводородов. Реакция, по мнению авторов, идет через образование 1,3-диена.

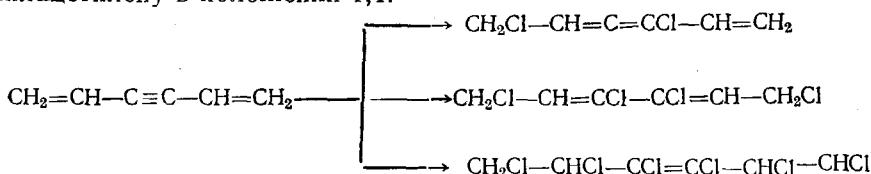
При гидрировании дивинилацетилена амальгамой натрия ⁹⁴ водород присоединяется в положение 1,6 с образованием 2,3,4-гексатриена:



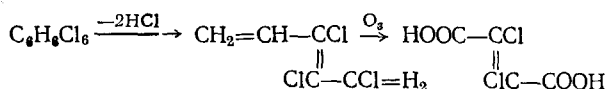
Клебанский объясняет такое присоединение атомов металла в положение 1,6 тем, что наличие ацетиленовой связи в молекуле дивинилацетилена приводит к увеличению электронной плотности у крайних атомов молекулы. При гидрировании дивинилацетилена под давлением 10 атм в присутствии катализаторов получаются смеси гексенов, гексадиенов и гексатриенов, которые можно использовать как быстро высыхающие масла ⁸². Высыхающее масло получается также при гидрополимеризации ДВА ⁸².

5. Присоединение галоидов

При хлорировании дивинилацетилена ¹⁰⁰ получаются ди- и тетрахлориды, а также кристаллический гексахлоргексен-3 с запахом камфоры, образующийся путем последовательного присоединения хлора к дивинилацетилену в положении 1,4:

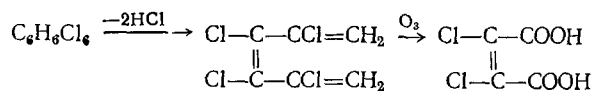


При хлорировании ДВА было выделено два изомера 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексена-3. Строение этих гексахлоридов установлено путем отщепления двух молекул хлористого водорода в обоих изомерах гексахлоргексена-3 и последующим озонированием ¹⁰¹. При озонировании тетрахлоргексадиена, полученного из изомера с т. пл. 59°, выделена дихлорфумаровая кислота. Исходя из этого, исходному гексахлориду-3 приписана *транс*-конфигурация:



т. пл. 59°.

Озонирование тетрахлоргексатриена, полученного из изомера с т. пл. 91°, привело к дихлормалеиновой кислоте; следовательно, этот изомер имеет *цис*-конфигурацию:

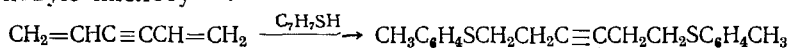


т. пл. 91°.

Аналогично присоединяется к дивинилацетилену бром с образованием двух стереоизомерных гексабромидов^{3, 34, 102}. Бромирование идет настолько гладко, что эту реакцию некоторые авторы используют для идентификации дивинилацетилена^{3, 34}.

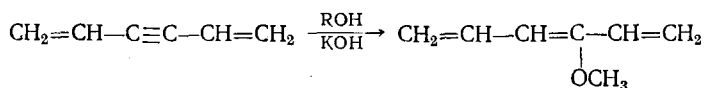
6. Присоединение тиофенолов

Тиокрезол присоединяется к дивинилацетилену в положение 1,2 (по винильным группам) с образованием 1,6-ди-*p*-толилмеркаптогексина-3, который при окислении перманганатом в ацетоне дает β -*n*-толилсульфо-пропионовую кислоту¹⁰³:



7. Присоединение спиртов

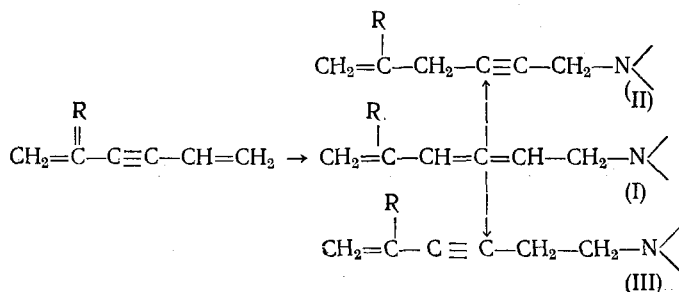
Сухой метанол не присоединяется к ДВА под влиянием ртутного катализатора^{104, 105}, однако имеются данные, согласно которым метанол присоединяется к дивинилацетилену в положение 1,4 при нагревании в присутствии алкоголята натрия^{106–108}. При кипячении дивинилацетилена в метаноле в присутствии алкоголята натрия в течение 40–60 час. образуется с небольшим выходом 3-метоксигексатриен-1,3,5^{105–108}:



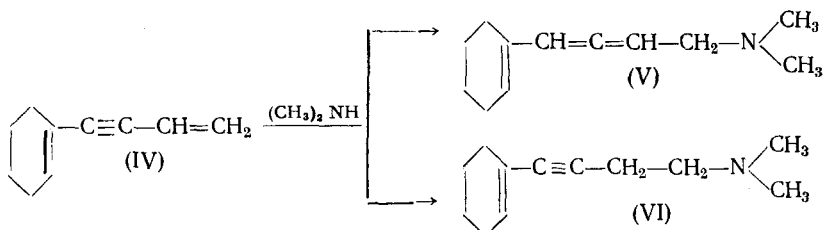
По данным Клебаского, в этих условиях этанол присоединяется к дивинилацетилену в положение 1,6^{107, 108}. Клебаский осуществил также присоединение этанола к дивинилацетилену при кипячении в присутствии щелочи и показал, что в этих условиях присоединение также происходит в положение 1,6. Возможно, что направление присоединения спиртов зависит от спиртового радикала. Метанол присоединяется в положение 1,4, а этанол — в положение 1,6^{106, 107}.

8. Присоединение аминов

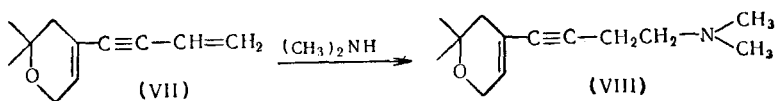
С целью синтеза винилацетиленовых аминов Вартанян и Баданян¹⁰⁹ изучили присоединение аминов к дивинилацетиленовым углеводородам. Оказалось, что при нагревании смеси водного раствора диметиламина и диенина в закрытой ампуле при 95–100° (40 час.) происходит присоединение одной молекулы амина к диенину в положение 1,4, так что аминогруппа становится у крайнего углеродного атома по незамещенной винильной группе с образованием триенового амина (I), который в условиях реакции подвергается изомеризации в двух возможных направлениях; в результате получают аллилацетиленовый (II) и винилацетиленовый (III) амины:



Строение полученных аминов доказано путем окисления, гидрирования и встречным синтезом. Изучена также реакция присоединения аминов к дивинилацетиленовым системам, в которых одна винильная группа находится в алициклическом или тетрагидропирановом кольце. Показано, что в вышеописанных условиях происходит присоединение диметиламина к винил- Δ' -циклогексенилацетилену (IV) также с образованием алленового (V) и ацетиленового амина (VI) соответственно:

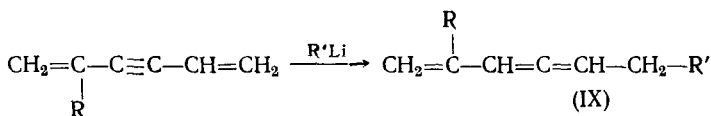


Присоединение диметиламина к диенину (VII) протекает аналогично, однако в данном случае с хорошим выходом получается только ожидаемый ацетиленовый амин (VIII) ¹¹⁰:



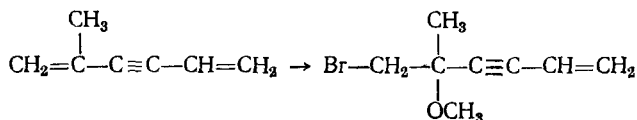
9. Присоединение алкиллития

Установлено, что алкиллитий присоединяется к дивинилацетиленовым углеводородам в положение 1,4 со стороны незамещенной винильной группы ¹¹¹. При этом получают триеновые углеводороды (IX):



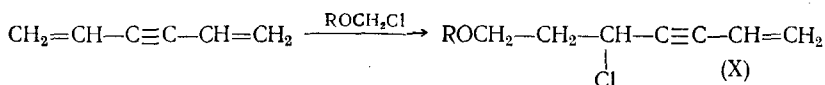
10. Присоединение ROX, ROCH₂Cl, C₆H₅N₂Cl

Петров и сотрудники ¹¹² показали, что электрофильное присоединение метилгибобромида к дивинилацетилену, винилизопропенилацетилену и 3-метилгептадиен-2,6-ину-4 идет по двойной связи, причем в случае последних двух диенинов только по замещенной винильной группе. Следовательно, в данном случае электрофильное присоединение метилгибобромида протекает согласно электронной конфигурации этих диенов:

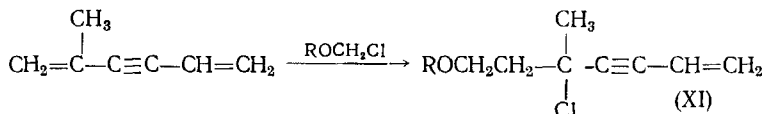


Этилгипохлорид ¹¹³ присоединяется к ДВА аналогично метилгибобромиду ¹¹²:

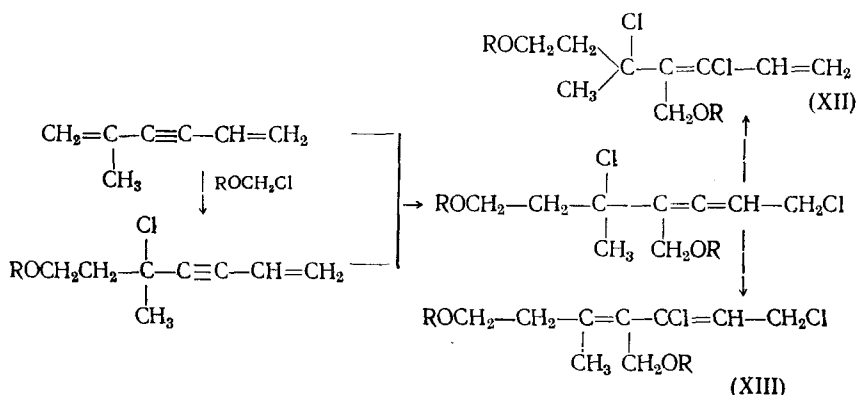
α -Хлоралкиловые эфиры присоединяются к ДВА ¹¹⁴, ¹¹⁵ в присутствии хлористого цинка в растворе эфира в 1,2-положение с образованием хлоридов винилацетиленового ряда (X):



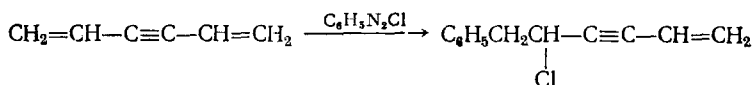
Установлено, что присоединение идет по той двойной связи винилизопропенилацетилена, которая более обогащена электронами, и приводит к монохлориду (XI):



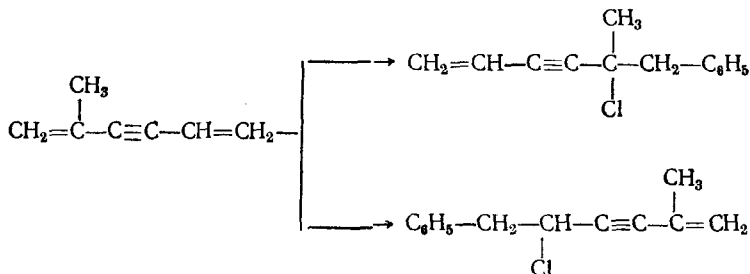
В случае винилизобутенилацетилена и винил- Δ' -циклогексенилацетилена реакция идет аналогично. По-видимому, присоединение второй молекулы α -хлорэфира к винилэтинильному радикалу образовавшегося монохлорида идет в положение 1,4, давая алленовый дихлорид, который в условиях опыта подвергается изомеризации с образованием двух изомерных дихлоридов (XII) и (XIII). Установлено, что дихлорид (XII) изомеризуется в дихлорид (XIII) как в условиях реакции, так и при стоянии без катализатора. Обратной изомеризации не наблюдается. Эти дихлориды получаются как при действии одной молекулы хлорэфира на монохлорид (XI), так и непосредственно взаимодействием двух молекул хлорэфира с винилизопропенилацетиленом:



При хлорарилровании дивинилацетилена установлено, что ДВА присоединяет арил и хлор главным образом по винильной группе:

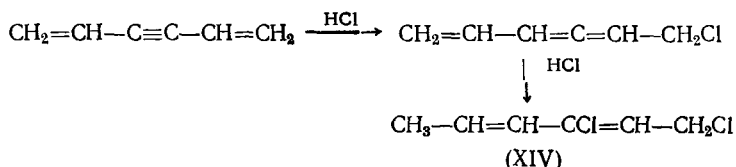


В случае винилизопропенилацетилена реакция протекает как по винильной, так и по изопропенильной группе с образованием смеси соответствующих хлоридов, в обоих случаях фенил присоединяется только к крайнему углеродному атому (у двойной связи) ¹¹⁶:

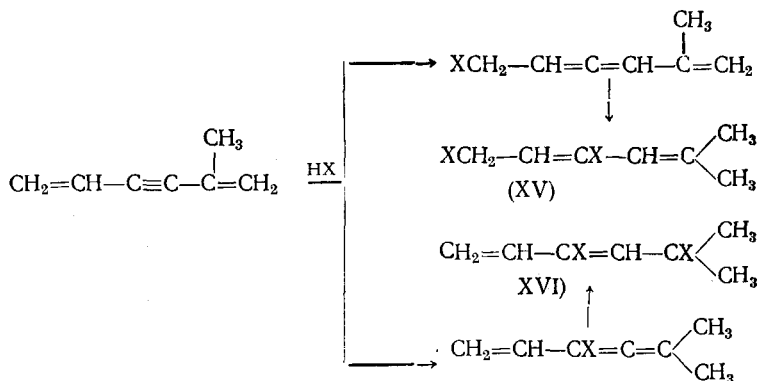


11. Присоединение галоидоводородов

В присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в водном растворе хлористый водород присоединяется к ДВА в положение 1,4 таким образом, что после присоединения одной молекулы хлористого водорода другая молекула его присоединяется к ДВА с другого конца опять в положение 1,4 с образованием 1,3-дихлоргексадиена-2,4 (XIV) ^{117, 118}:



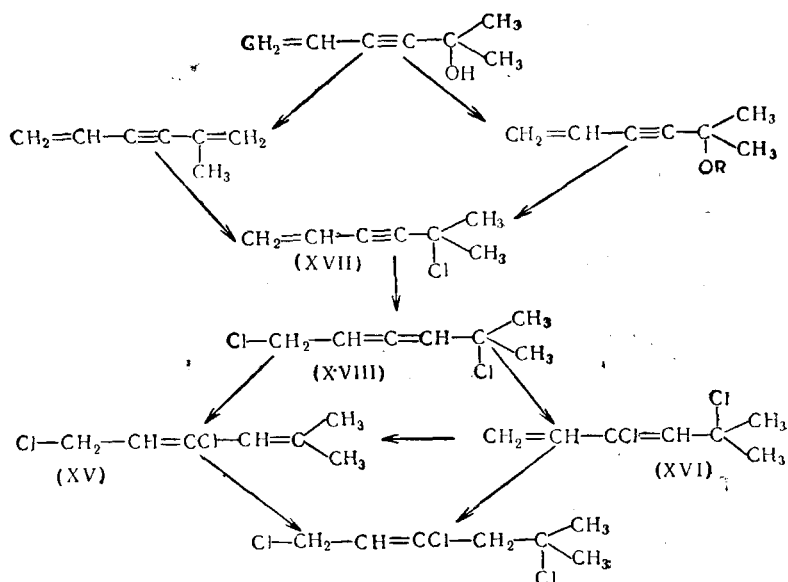
При действии хлористого водорода на винилизопропенилацетилен путем последовательного присоединения галоидоводорода к винилизопропенилацетилену в положении 1,4 образуется смесь 1,3-диеновых дихлоридов (XV и XVI) ^{119, 120}. Аналогичные результаты получены при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана ¹²¹. Однако эти дихлориды в изолированном состоянии авторами не выделены. Присоединение бромистого водорода протекает аналогично ¹²²:



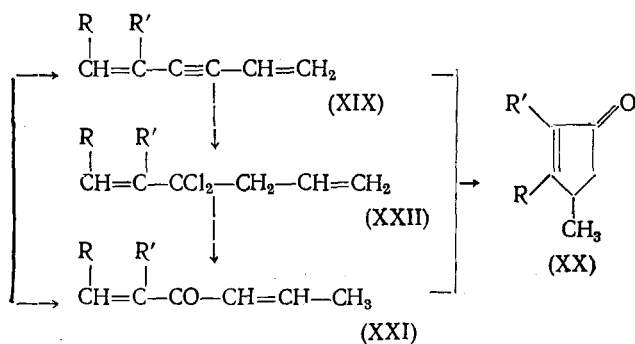
В дальнейшем Назаров и сотрудники, исследуя гидрохлорирование этих соединений, пришли к заключению, что при этом получается только первичный дихлорид (XV) ¹²³.

После детального изучения гидрохлорирования винилизопропенилацетилена, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана было установлено, что первоначальное представление Назарова было правильным, и при гидрохлорировании действительно получаются два изомерных дихлорида (XV и XVI) ¹²⁴. Однако присоединение первой молекулы хлористого водорода во всех случаях происходит таким образом, что в первой стадии реакции образуется монохлорид (XVII), т. е. первая молекула хлористого водорода присоединяется в положение 1,2 по замещенной винильной группе винилизопропенилацетилена. Монохлорид (XVII) образуется также при взаимодействии хлористого водорода с диметилвинилэтинилкарбинолом или его метиловым эфиром путем замещения гидроксильной или метоксильной группы на хлор. Как видно из вышеприведенного, в обоих случаях в первой стадии гидрохлорирования получается монохлорид (XVII). По-видимому, в дальнейшем хлористый водород присоединяется к последнему по винилэтинильному радикалу в положение 1,4 с образованием промежуточного алленового хлорида (XVIII), который в условиях опыта подвергается изомеризации

с образованием дихлоридов (XV и XVI). Было показано, что дихлорид (XVI) в условиях опыта изомеризуется в дихлорид (XV), а обратной изомеризации не было обнаружено. Отсюда можно предположить, что дихлорид (XVI) может получиться как изомеризацией дихлорида (XVIII), так и путем присоединения второй молекулы хлористого водорода к диметилвинилэтинилхлорметану в положение 3,4. Дихлорид (XV) может образоваться изомеризацией как дихлорида (XVI), так и дихлорида (XVIII).



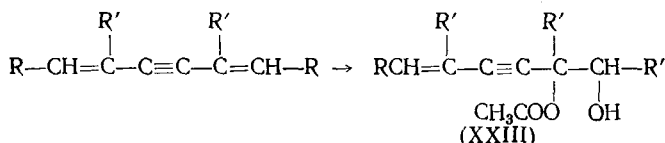
Назаров и Янбиков¹²⁵ установили, что дизамещенные дивинилацетилены (XIX) под влиянием концентрированной соляной кислоты при 60—70° подвергаются циклогидратации с образованием соответствующих цикlopентенонов (XX); при этом авторам не удалось выделить каких-либо продуктов присоединения к диенинам хлористого водорода. Они пришли к заключению, что при этом или происходит прямая гидратация тройной связи в этих соединениях с образованием соответствующего дивинилкетона (XXI), который в условиях опыта циклизуется в цикlopентенон, или же дивинилкетон образуется путем присоединения двух молекул хлористого водорода к тройной связи диенина и последующим гидролизом образовавшегося дихлорида (XXII):



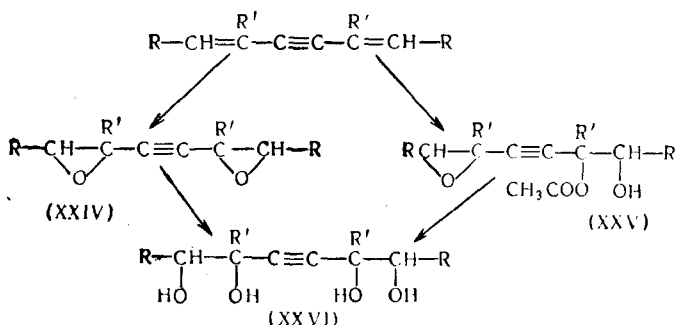
Интересно отметить, что при гидрохлорировании алкил β-метокси-этилвинилэтинилкарбинола, а также продукта его дегидратации — алкоксидиенина — получаются дихлориды изомерного строения, а ожидаемые цикlopентеноны не образуются¹²⁶.

12. Окисление дивинилацетиленовых углеводов

Маленок и сотрудники, изучали окисление дивинилацетиленовых углеводов гидроперекисью ацетила^{127–129}. Авторы показали, что при взаимодействии окислителя с диениновым углеводородом в стехиометрических соотношениях образуется винилацетиленовый спиртоацетат (XXIII):

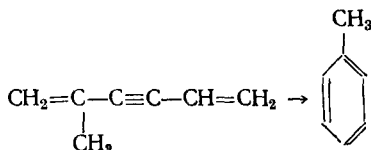


При использовании двух молекул гидроперекиси ацетила на одну молекулу диенина в качестве основного продукта реакции получают соответствующие диоксиды ацетиленового ряда (XXIV), однако при этом в малом количестве получается также монооксид (XXV). Последняя является продуктом реакции между образовавшимися диоксидом и уксусной кислотой. Гидролизом оксидов (XXIV, XXV) получены ацетиленовые тетролы (XXVI):

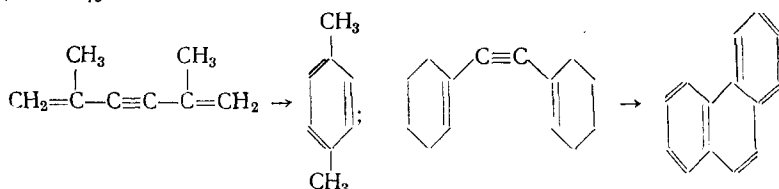


13. Циклизация

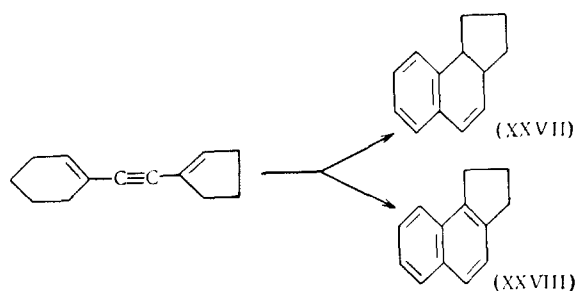
Ароматизация дивинилацетиленовых углеводов и их частично гидрированных производных детально изучена Котляревским и сотрудниками^{130–136}. По этому вопросу имеются также патентные данные^{137–139}. Показано, что ароматизация дивинилацетиленовых углеводов представляет собой синтетический интерес с той точки зрения, что при этом становится возможным направленный синтез ароматических углеводов с заданным строением, что зависит от структуры исходных диенинов. Котляревским и Заниной¹³¹ показано, что пропусканием винилизопропенилацетилена (или продуктов его частичного гидрирования до поглощения трех молекул водорода) над катализатором $\text{MgO}(\text{CrO}_3)\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 : 18 : 80) при высоких температурах с хорошим выходом получается толуол:



Аналогично описанному выше из ДВА получен бензол с выходом 15—20%. В этих условиях диизопропенилацетилен циклизуется с образованием *p*-ксилола ¹³³, а ди- Δ' -циклогексенилацетилен дает фенантрен с выходом 70% ¹³⁴:

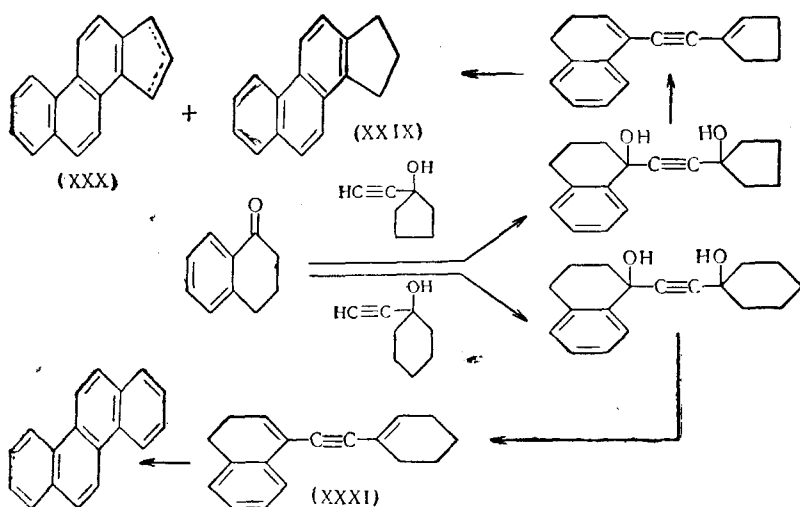


Этим методом синтезированы также три- и тетрациклические конденсированные ароматические углеводороды и показана возможность получения каталитической дегидроциклизацией углеводородов указанных классов, содержащих пятичленное кольцо. При пропускании Δ' -циклогексенил- Δ' -циклопентенилацетилена над алюмохромовым катализатором, промотированным окисью магния, происходит дегидроциклизация с образованием 1,2-циклопентанонафталина (XXVII) и 1,2-циклопентенонафталина (XXVIII):



Эти синтезы представляют большой интерес для получения многоядерных соединений с интересными углеродными скелетами.

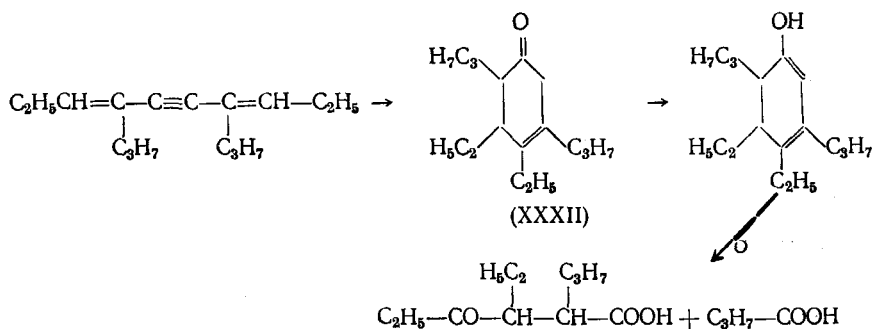
Синтез 1,2-циклопентанофенантрена (XXIX) и 1,2-циклопентено- Δ -фенантрена (XXX) осуществлен с использованием α -тетралона и 1-этинилциклопентанола-1 по следующей схеме ¹³⁶:



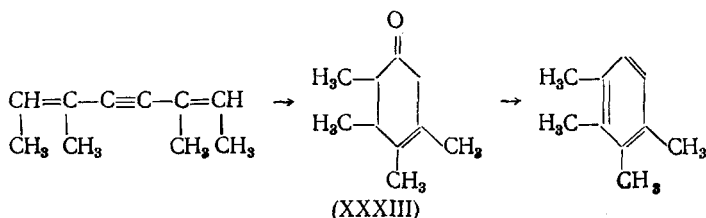
Исходя из α -тетралона и 1-этинилциклогексанола-1, через диенин (XXXI) аналогично вышеописанному получен хризен.

14. Циклогидратация

Бломквист и Марвел⁴⁸ действием серной кислоты на 4,7-дипропилдекадиен-3,7-ин-5 в растворе уксусной кислоты получили 2,5-дипропил-3,4-диэтилциклогексенон (XXXII), строение которого доказано озонированием. Авторы допускают, что кетон (XXXII) до озонирования подвергается енолизации, и поэтому получают α -пропил- β -этил- γ -кетогексановая и пропионовая кислоты:

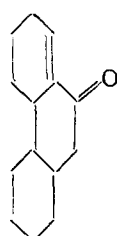


В дальнейшем Мичел и Марвел⁵⁰ установили, что диизопропенил ацетилен не способен к вышеописанной циклизации, однако 3,6-диметил-октадиен-2,6-ин-4 подвергается аналогичной циклизации с образованием циклического кетона (XXXIII). Строение последнего доказано гидрированием по Кlemenсону с последующим дегидрированием в 1,2,3,4-тетраметилбензол:

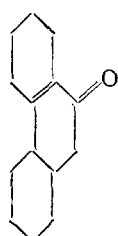


При циклогидратации ди- Δ' -циклогексенилацетилена под действием муравьиной кислоты Марвел и сотрудники⁴⁹ выделили два циклических кетона — жидкий и кристаллический. Строение жидкого изомера — додекагидро-9-фенантрона — доказано гидрированием в перегидрофенантрен; строение кристаллического изомера авторам установить не удалось.

Линстед и сотрудники¹⁴⁰ также указывают, что при циклизации ди- Δ' -циклогексенилацетилена получают два изомерных кетона. Однако, вопреки указаниям Марвела, оба кетона являются кристаллическими (т. пл. 39 и 88°). По данным спектрального анализа они являются α , β -непредельными кетонами, что совпадает с данными других авторов^{141, 142}. Показано, что при дегидрировании в присутствии платины получается фенантрен, гидрированием обоих изомеров в отдельности получен один и тот же 9-кетотетрагидрофенантрен. Исходя из вышеприведенного, авторы низкоплавкому изомеру приписали структуру (XXXIV), а высокоплавкому — (XXXV).

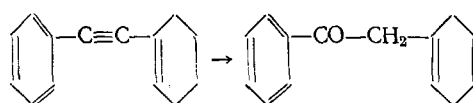


(XXXIV)



(XXXV)

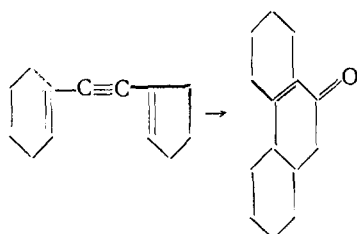
Было установлено, что если одна из двойных связей диенина находится в шестичленном кольце (XXXVI), то такие диенины все же гидратируются с образованием непредельного кетона, однако последний не способен циклизаться в ожидаемый циклический кетон ^{56, 59}:



(XXXVI)

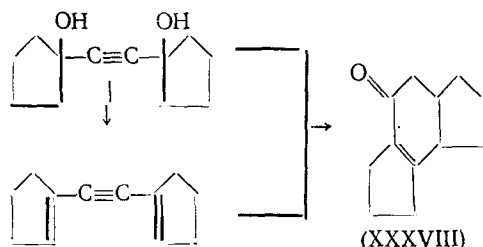
Показано также, что циклизации подвергаются те диенины, которые имеют хотя бы один атом водорода у крайнего атома углерода.

Δ' -циклогексенил- Δ' -циклопентенилацетилен под влиянием муравьиной кислоты подвергается циклизации с образованием трициклического кетона (XXXVII) ¹⁴³:



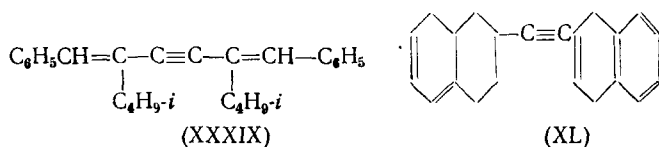
(XXXVII)

Ди- Δ' -циклопентенилацетилен, а также отвечающий ему ацетиловый гликоль действием амальгамы цинка и соляной кислоты подвергаются циклизации, давая соответствующие производные циклогексана (XXXVIII) ⁵⁶:

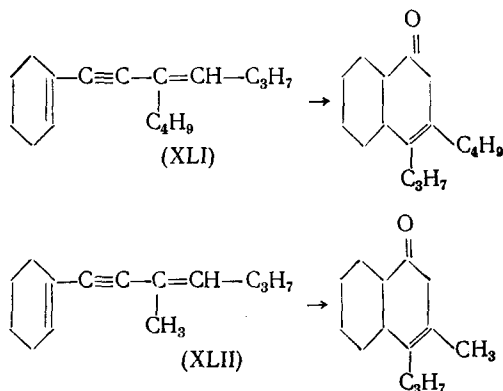


(XXXVIII)

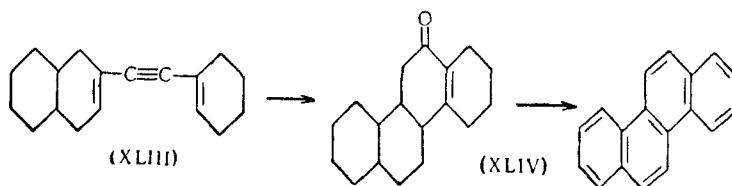
Интересно отметить, что когда обе двойные связи диена находятся в сопряжении с ароматическим ядром (XXXIX, XL), они не подвергаются циклогидратации.



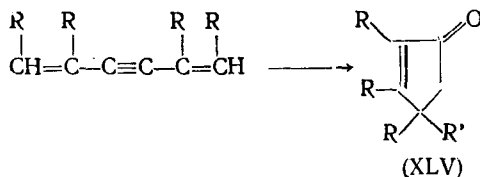
Установлено, что диенины (XLI, XLII) также способны подвергаться циклизации под влиянием муравьиной кислоты⁵⁴:



При циклогидратации диенина (XLIII) получен тетрациклический кетон (XLIV). Последний подвергнут восстановлению по Клеменсену и дегидрирован при помощи платины; при этом получен хризен¹⁴⁴:

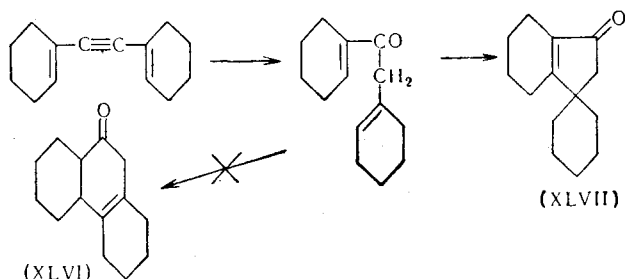


Исследования Марвела и сотрудников, изучавших циклогидратацию ряда замещенных диенинов, которые приведены выше, несомненно ошибочны. Эти данные Марвела были опровергнуты работами Назарова и сотрудников¹ на многочисленных и разнообразных примерах. Этими работами было показано, что циклогидратация диенинов, а также циклизация дивинилкетонов приводит исключительно к замещенным цикlopентенонам*, а не циклогексенонам, как указывают Марвел и сотрудники. Специально на примере 3,6-диметил-2,6-октадиен-4-ина Назаровым и Верховетовой¹⁴⁵ показано, что не только несимметричные диенины, но и симметричные тетразамещенные диенины в этих условиях циклизуются в соответствующие цикlopентеноны (XLV):



* По этому вопросу имеется обзорная статья Назарова¹. Надо отметить, что в настоящее время даже в иностранной литературе эта реакция называется циклизацией Назарова¹⁵⁰, а не Марвела.

На другом примере независимо друг от друга Назаров и сотрудники^{146, 147}, Богерт¹⁴⁸ и Линстед¹⁴⁹ показали, что ди- Δ' -циклогексилацетилен в вышеуказанных условиях также легко циклогидратируется с образованием не так называемого «кетона Марвела», т. е. кетона с фенантреновым скелетом (XLVI), а кетона со спирановой структурой (XLVII):

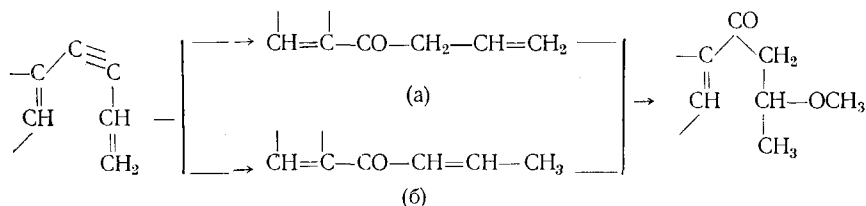


Окончательное доказательство того, что кетон Марвела не принадлежит к производным фенантрена, было дано детальными исследованиями Линстеда и сотрудников¹⁴⁹.

15. Синтез β -алкоксикетонов путем гидратации дивинилацетиленовых углеводородов в водных растворах спиртов

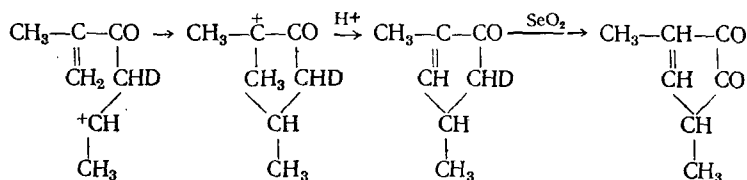
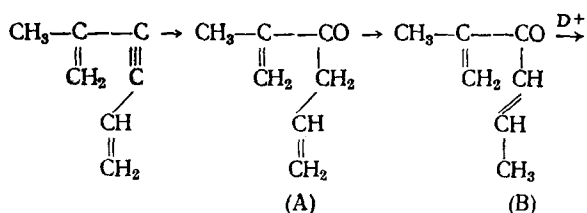
В отличие от производных ацетилена, гидратация дивинилацетиленовых углеводородов оставалась до последнего времени совершенно не изученной. Впервые Назаров и сотрудники разработали весьма простой и эффективный способ гидратации дивинилацетиленовых углеводородов¹. Последние при нагревании в водных растворах метанола в присутствии небольших количеств серной кислоты и сернокислой ртути гладко гидратируются в соответствующие диеноны, которые в условиях эксперимента присоединяют одну молекулу метанола с образованием β -метоксикетонов, в большинстве случаев с высокими выходами.

Присоединение воды во всех случаях идет таким образом, что кислород направляется к тому атому углерода ацетилена, который связан с замещенным винильным радикалом:

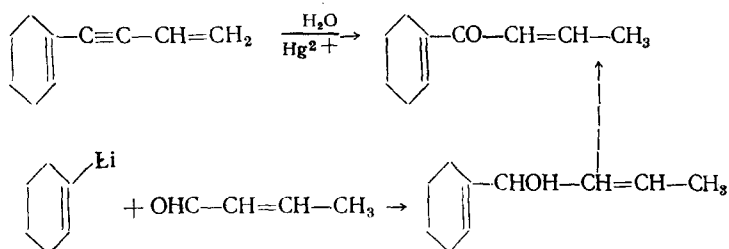


Для установления строения этих диенонов (а), (б) Назаров, Зарецкая, Парнес и Курсанов¹⁵¹ получили дейтеро-2,4-диметил- Δ^2 -циклопентенон-1 действием обогащенной дейтерофосфорной кислоты на диенон, полученный при гидратации 2-метилгексадиен-1,5-ина-3. Путем окисления двуокисью селена авторы убедительно доказали, что полученный 2,4-диметил- Δ^1 -циклопентен-дион-1,5 не содержит дейтерия.

Из этого следует, что дейтерий находился в дейтеро-2,4-диметил- Δ^2 -циклопентеноне-1 при углероде 5, т. е. в соседней с карбонилем метиленовой группе. Этим самым доказано, что циклизации подвергается не 2-метилгексадиен-1,5-он-3 (А), а изомерный ему 2-метилгексадиен-1,4-он-3 (В)

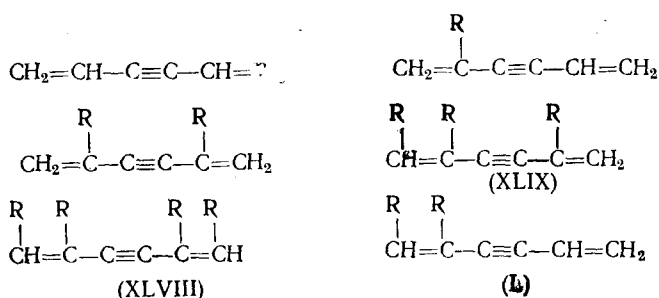


Совсем недавно Назаров и Зарецкая¹⁵² экспериментально доказали, что при гидратации винил-Δ'-циклогексенилацетиленов получается не аллил-Δ'-циклогексенилкетон, а пропенил-Δ'-циклогексенилкетон. Последний был синтезирован другим путем и оказался идентичным пропенил-Δ'-циклогексенилкетону, полученному при гидратации винил-Δ'-циклогексенилацетиленов:



Таким образом, работами Назарова доказано, что при гидратации дивинилацетиленовых углеводородов получаются не винилаллилкетоны, а изомерные им дивинилкетоны.

По легкости гидратации Назаров¹ делит диенины на три группы:



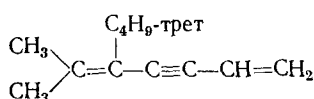
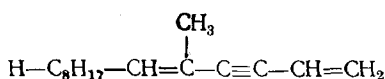
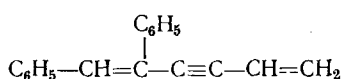
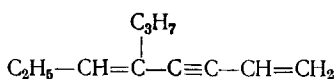
где R — алкил, арил или циклический остаток.

XLVIII группа: симметрично построенные диенины, в особенности сам дивинилацетилен; гидратируются наиболее медленно (в течение 15—20 часов) и дают с хорошим выходом β-метоксикетоны.

L группа: несимметрично дизамещенные диенины; гидратируются чрезвычайно легко, обычно в течение 1—2 часов, с образованием в основном β-метоксикетонов с количественным выходом.

XLIX группа: несимметричные моно- и тризамещенные диенины; по легкости гидратации занимают среднее место.

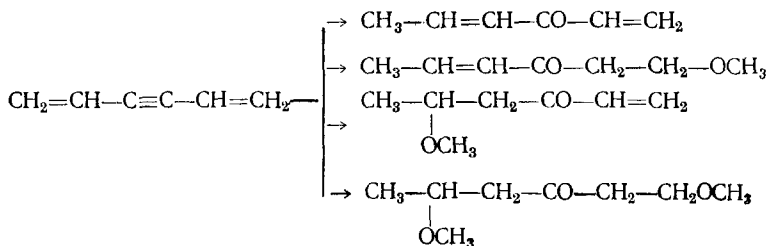
Таким образом, скорость гидратации диенинов в сильной степени зависит от расположения в них заместителей, причем несимметричное расположение заместителей облегчает гидратацию, что несомненно связано с нарастанием полярности молекулы. Установлено, что в несимметричных диенинах дипольные моменты выше¹⁵³. Именно этим и объясняется тот факт, что при гидратации несимметричных диенинов реакция протекает только в одном направлении, и элементы воды присоединяются по тройной связи таким образом, что кислород всегда становится к тому углероду, который связан с замещенной винильной группой. Установлено также, что большое влияние оказывает не только расположение, но и характер заместителей. Введение в молекулу диенина ароматических и больших алифатических радикалов замедляет реакцию, что, по-видимому, связано с пространственными затруднениями. Так, например, несмотря на несимметричность строения, трудно гидратируются следующие диенины^{154–157}:



Таким образом, наиболее трудно гидратируются сам дивинилацетилен и симметрично замещенные диенины. Введение одного или, особенно, двух заместителей в один из винильных радикалов диенина (несимметричное замещение) значительно ускоряет реакцию. По мере увеличения веса заместителя скорость гидратации снова уменьшается.

Попытки гидратации дивинилацетилена в винилаллилкетон в условиях реакции Кучерова остались безуспешными⁷⁷. При этом выделено лишь очень небольшое количество вещества, которому без доказательства было приписано строение винилаллилкетона. Как было впоследствии показано Назаровым и Зарецкой^{104, 157}, это вещество является близким по своим константам к продукту дальнейшей гидратации винилаллилкетона, а именно 2-метилтетрагидро-4-пирону.

В 1942 г. впервые была осуществлена гидратация дивинилацетилена¹⁵⁸ в водных растворах метанола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути. Получившийся при этом диенон (винилпропенилкетон) в условиях опыта, присоединяя одну или две молекулы метилового спирта, превращается в смесь 1,5-диметоксигексанона-3 и непредельных метоксикетонов:



Эта реакция была детально изучена, причем варьировались концентрация метанола, время реакции, температура и состав катализатора. В результате было найдено¹⁵⁹, что добавление серной кислоты не обязательно, а, наоборот, оно увеличивает осмоление. В присутствии сернокислой ртути, без прибавления серной кислоты в 90–95%-ных водных



10

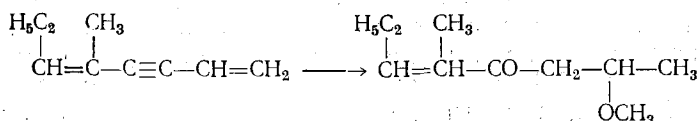


•

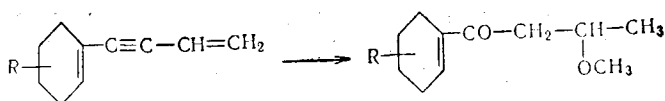


24

нилэтинилкарбинола. Как и в предыдущем случае, указанный диенин гидратируется очень легко с образованием 5-метилоктадиен-2,5-она-4, который, подобно ранее исследуемому 5-метилгептадиен-2,5-ону-5, получается в двух, по-видимому, геометрических изомерных формах. Оба они в присутствии сернокислой ртути легко присоединяют метанол к пропенильному радикалу и образуют соответствующие метоксикетоны:

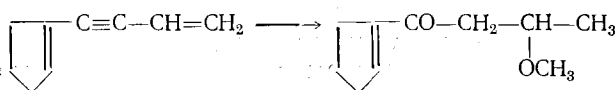


При гидратации алициклических диенинов, как и при гидратации других несимметрично замещенных дивинилацетиленовых углеводородов, присоединение воды по тройной связи происходит таким образом, что кислород становится только к углероду, связанному с замещенным винильным радикалом. Присоединения воды, которое привело бы к образованию винилтетрагидробензилкетона, не наблюдается¹⁶¹.

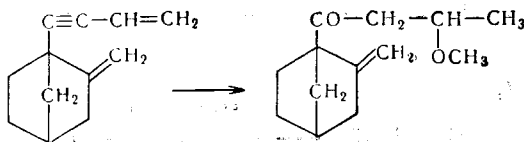


где R = H, CH₃.

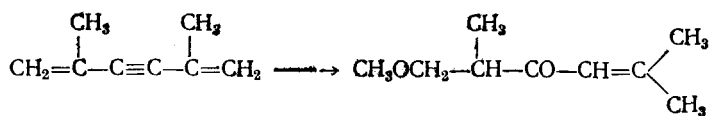
Реакция гидратации в вышеуказанных условиях заканчивается в течение 2 часов. При дальнейшем нагревании реакционной смеси в течение 5—6 часов почти весь диенон превращается в β-метоксипропил-Δ'-циклогексенилкетон. При озонировании последнего были получены β-метоксипропионовая и адипиновая кислоты. Винил-Δ'-циклопентенил-ацетилен при нагревании в 80—85%-ном растворе метанола в вышеуказанных условиях легко гидратируется, образуя два изомерных диенона (жидкий и кристаллический), которые в условиях эксперимента легко присоединяют метанол и образуют один и тот же β-метоксипропил-Δ'-циклопентенилкетон. Последний при перегонке с *n*-толуолсульфокислотой отщепляет метанол, образуя лишь кристаллический пропенил-Δ'-циклопентенилкетон¹⁶².



Соответствующий β-метоксикетон образуется также¹⁶³ при гидратации винилэтинилкамфена (получен при дегидратации винилэтинилборнеола):



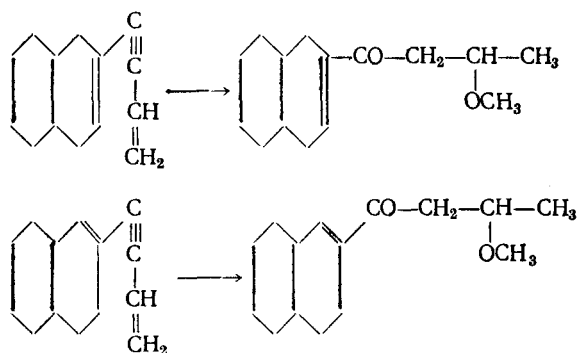
При нагревании в растворе 90%-ного метанола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути 2,5-диметилгексадиен-1,5-ин-3 (полученный дегидратацией тетраметилбутиндиола) гидратируется в 2,5-диметилгексадиен-1,5-он-3¹⁶⁴. Гидратация этого симметрично замещенного диенина проходит гораздо труднее, чем гидратация несимметричных диенинов.



2,5-диметилгексадиен-2,5-он-3 в условиях гидратации присоединяет метанол по изопропенильной группе, образуя 2,5-диметил-1-метоксигексен-4-он-3. Последний при перегонке в присутствии *p*-толуолсульфокислоты обратно отщепляет метанол с образованием исходного диенона.

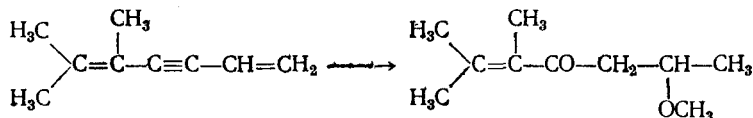
При гидратации 3,6-диметилоктадиен-2,6-ина-4 получается 3,6-диметилоктадиен-2,5-он-4, который не способен присоединять метанол¹⁴⁵.

При нагревании 2-винилэтинилдеканол-2 с 50%-ной серной кислотой в течение 5 часов при 55—60° он дегидратируется, образуя смесь 2-винилэтинил- $\Delta^{(2)}$ -октадиена и 2-винилэтинил- $\Delta^{2(3)}$ -окталина. При гидратации этой смеси в растворе 95%-ного метанола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути была получена с выходом в 70% смесь жидкого пропенил- $\Delta^{(2)}$ -октагидро-2-нафтил кетона и кристаллического пропенил- $\Delta^{(2)}$ -октагидро-2-нафтилкетона^{165, 166}, которые легко разделяются вымораживанием. В более продолжительных опытах гидратации диенинов (более 5 часов) главным или даже единственным продуктом реакции являются метоксикетоны, которые при перегонке в вакууме в присутствии *p*-толуолсульфокислоты отщепляют метанол и вновь дают исходные диеноны; при гидрировании получается соответствующий предельный метоксикетон



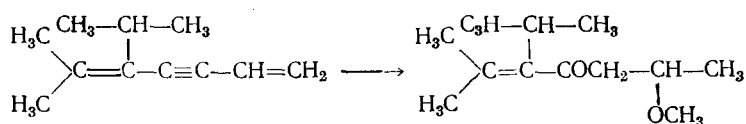
Строение непредельных метоксикетонов доказано озонированием.

При нагревании в водных растворах метанола в вышеуказанных условиях 5,6-диметилгептадиен-1,5-ин-3 количественно гидратируется с образованием 5,6-диметилгептадиен-2,5-она-4, который в условиях опыта присоединяет одну молекулу метанола и превращается в 5,6-диметил-2-метоксигептен-5-он-4¹⁶⁷. При перегонке в вакууме в присутствии *p*-толуолсульфокислоты последний отщепляет метанол и снова дает исходный диенон:



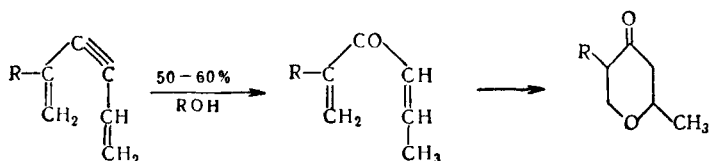
5-Изобутил-6-метилгептадиен-1,5-ин-3, полученный путем дегидратации диизопропенилвинилэтинилкарбинола при нагревании в водном растворе метанола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути, легко гидратируется в соответствующий диенон, который присоединяет по пропенильному радикалу метанол и образует 2-метокси-5-изопропил-6-

метилгептен-5-он-4¹⁶⁸. При осторожном нагревании последнего в присутствии 0,5% *p*-толуолсульфокислоты (15 минут при 120—130°) метанол отщепляется обратно, и вновь образуется с высоким выходом исходный диенон, который при более длительном нагревании циклизуется в соответствующий пентенон:



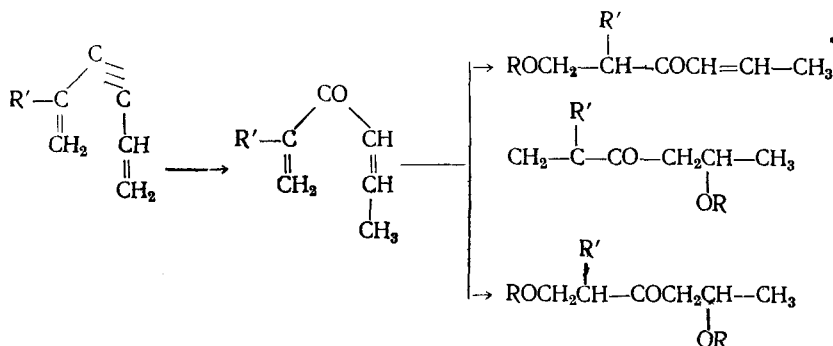
Как видно из вышеизложенного, гидратацию дивинилацетиленовых углеводородов в водных растворах метанола можно считать самым простым и удобным методом для синтеза β -метоксикетонров. Установлена¹⁶⁹ возможность гидратации диенонов в различных спиртах, что позволило получить разнообразные β -алкоксикетоны. Оказалось, что в зависимости от условий эта реакция приводит к образованию β -алкоксикетонров или тетрагидро- γ -пионов. Для получения β -алкоксикетонров к нагретой смеси спирта и диенина постепенно прибавляется вода, а для получения тетрагидро-4-пионов к нагретой водно-спиртовой смеси прибавляется по каплям диенин. Легкость и длительность гидратации диенинов зависит также от характера применяемого спирта, при разветвлении и увеличении молекулярного веса которого уменьшается скорость гидратации.

При нагревании дивинилацетилена и винилизопропенилацетилена в 50—60%-ном водном растворе этилового или метилового спирта в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты получаются с выходом 50% соответствующие тетрагидро- γ -пионы:



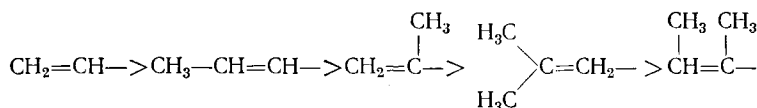
где R = H, CH₃.

При гидратации дивинилацетилена в 80—95%-ных спиртовых растворах, наряду с пионом, образуются также в значительных количествах смеси алкоксикетонров, строение полученных алкоксикетонров доказано озонированием:



Показано, что двузамещенная винильная группа оказывается неспособной к присоединению спиртов (даже метанола), пропенильная группа легче присоединяет спирты, чем изопропенильная, и наиболее легко

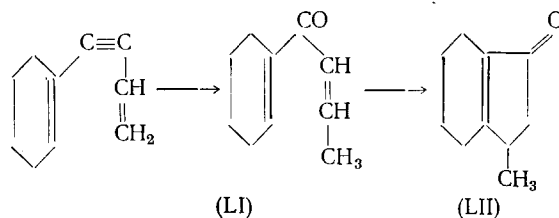
присоединение идет по незамещенной винильной группе¹⁷⁰. По скорости присоединения спиртов (а также аминов и других соединений) к α,β -непредельным кетонам винильные радикалы располагаются в следующий ряд¹⁶⁹:



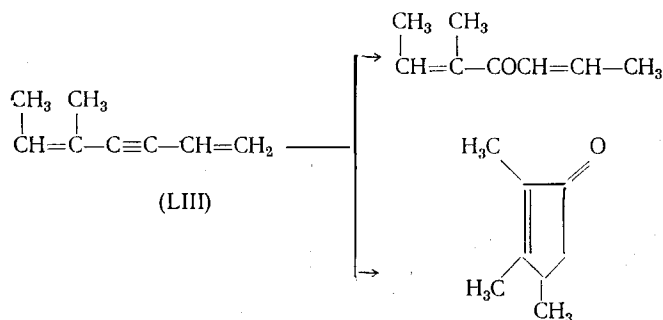
Надо отметить, что если гидратация диенинов проводится в растворе изопропенилового спирта, единственным продуктом реакции является моноалкоксикетон ($R = i\text{-C}_3\text{H}_7$) и, следовательно, изопропениловый спирт оказывается уже совершенно неспособным к присоединению к пропенилизопропенилкетону по его изопропенильной группе.

Дизамещенные несимметричные ениновые углеводороды также хорошо гидратируются в водно-спиртовых растворах в присутствии серной кислоты и серной кислоты. Гидратация заканчивается в течение 3—4 часов, однако в данном случае вместо ожидаемых β -алкоксикетонных продуктом гидратации являются только соответствующие непредельные кетоны. В результате длительных опытов (24 часа) было показано, что вместо присоединения спиртов эти непредельные кетоны циклизуются, образуя соответствующие циклопентеноны.

Винил- Δ' -циклогексенилацетилен при нагревании в 95—98%-ном этиловом или бутиловом спирте в течение 3—5 часов в присутствии сернической ртути полностью гидратируется в соответствующий непредельный кетон (LI) ¹⁶⁹, который в более длительных опытах частично циклизуется в 1-метил- Δ' -тетрагидроинденон-3 (LII):



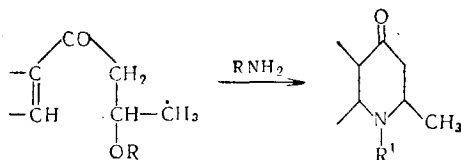
При гидратации 3-метилгептадиен-2,6-ина (LIII) в этиловом и бутиловом спиртах в течение 20—26 часов получается смесь 3-метилгептадиен-2,5-она-4 и 2,3,4-триметил-Δ'-циклопентенона-1.



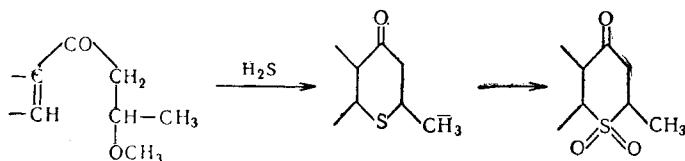
Из приведенного материала следует, что этиловый и бутиловый спирты в описанных условиях реакции гидратации не способны присоединяться к указанным выше α,β -непредельным кетонам. Это дает возможность гидратировать несимметричные дисамещенные ениновые углеводороды в соответствующие α,β -непредельные кетоны, что было невоз-

можным при гидратации этих диенинов в среде метанола, так как образовавшиеся при этом непредельные кетоны в условиях гидратации способны присоединять одну молекулу метанола и давать β -метоксикетоны.

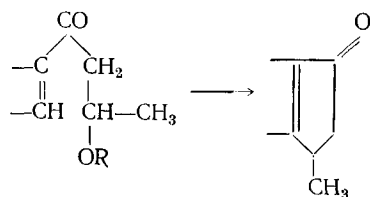
Полученные таким путем и ставшие легкодоступными дивинилкетоны явились простейшими незаменимыми исходными веществами для синтеза разнообразных карбоциклических и гетероциклических кетонов тетрагидропиранового, тиопиранового, пиперидинового рядов. Так, например, при действии водного раствора аммиака или первичных аминов на β -алкоксикетоны легко и с высокими выходами получают соответствующие γ -пиперидоны ¹⁷¹:



При действии сероводорода на винилаллилкетоны в спиртовом растворе ацетата натрия или аминов с высокими выходами образуются разнообразные тетрагидро- γ -тиопираны ¹⁷², легко окисляющиеся перманганатом калия в ацетоновом растворе в соответствующие сульфоны:



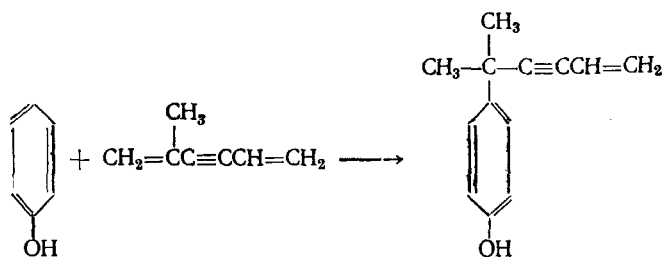
Под влиянием фосфорной кислоты (а также других кислот) винилаллилкетоны чрезвычайно легко и часто количественно циклизуются в соответствующие циклопентеноны ¹:



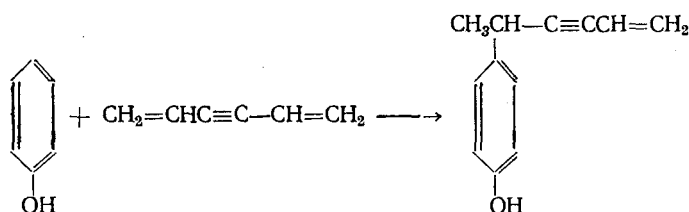
Создание простейших методов получения ранее малодоступных гетероциклических кетонов (γ -пиперидонов и тетрагидротиопиранов) позволило в последнее время широко развернуть работы в области изыскания и синтеза новых физиологически активных и лекарственных веществ. Был синтезирован, в частности, целый ряд новых эфиров пиперидинового ряда, обладающих исключительно высокой обезболивающей активностью, в несколько раз превышающей активность морфина и других природных продуктов.

16. Алкилирование и циклоалкилирование

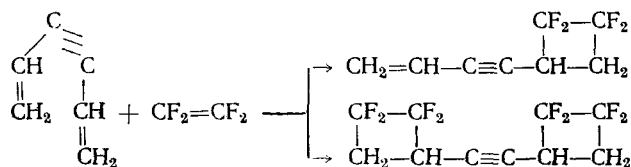
Показано, что при нагревании винилизопропенилацетилена с фенолом в присутствии фосфорной кислоты получают *p*-замещенные фенолы ^{173, 174}:



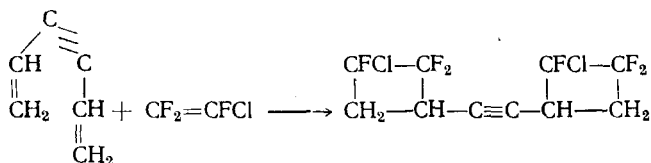
Алкилирование фенола при помощи ДВА протекает аналогично ¹⁷⁵:



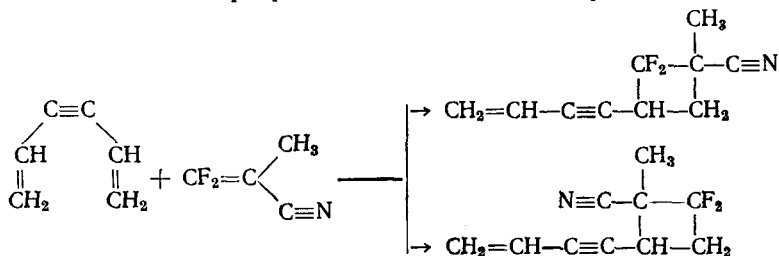
Совсем недавно было показано ¹⁷⁶, что при нагревании ДВА с тетрафторэтиленом в присутствии 0.1 г N-фенил-β-нафтиламина в течение 11 часов при 125° получается бис-(2,2,3,3-тетра(фтор)циклобутил)-ацетилен и 1,1,2,2-тетрафтор-3-винилэтинилциклобутан. При этом продукты присоединения по тройной связи не были получены.



Трифторхлорэтилен конденсируется с ДВА в течение 6,5 часов при 150° с образованием бис-(2-хлор-2,3,3-трифторциклобутил)-ацетилена:



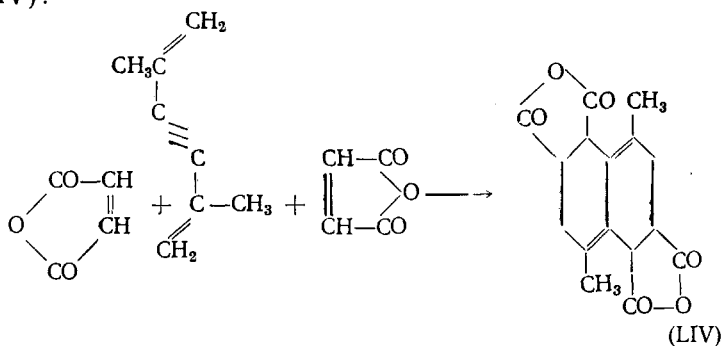
Конденсацией ДВА с метакрилонитрилом получен аддукт, содержащий смесь изомеров 1-винилэтинил-2-2-фтор-3-метил-3-цианциклобутана и 1-винилэтинил-3,3-дифтор-2-циан-2-метил-циклобутана:



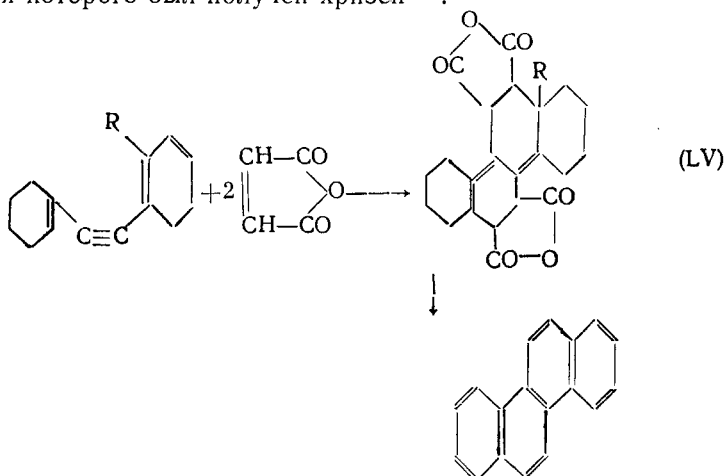
17. Диеновый синтез

Впервые Марвел и сотрудники ⁴⁸ установили, что диизопропенилацетилен способен вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом при нагревании их смеси в растворе ксилола в присутствии водной щелочи. Однако при этом авторы выделили аморфное соединение, строение

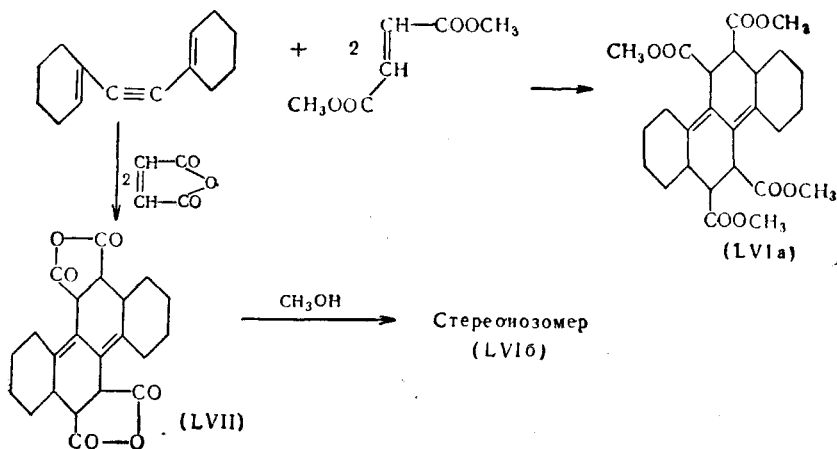
которого не было доказано. Позже эта реакция более детально была изучена другими исследователями ¹⁷⁷, которые показали, что действительно при этом получают бициклические соединения с метильными группами (LIV):



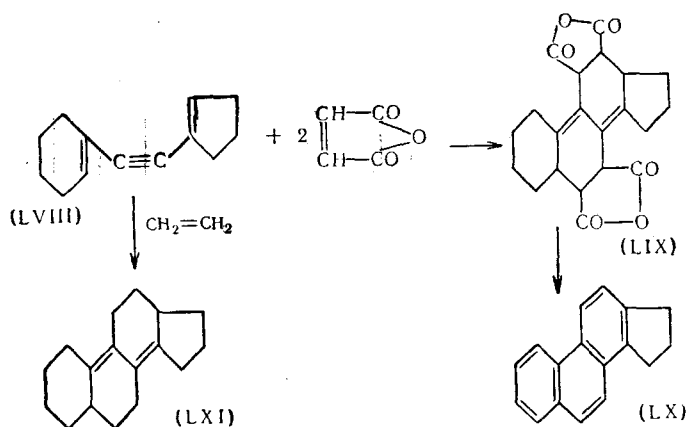
Затем этот метод был использован для синтеза соединений гидрохризенового ряда с ангулярными метильными группами. Было показано, что конденсацией ди- Δ' -циклогексилацетилена (или его 2-метильного производного) с двумя молекулами малеинового ангидрида получается тетрациклический аддукт (LV), путем декарбоксилирования и дегидрирования которого был получен хризен ¹⁷⁸.



где $R = H, CH_3$. Дициклогексилацетилен вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом ¹⁷⁹ и диметиловым эфиром фумаровой кислоты ¹⁸⁰. При этом полученный эфир (LV Ia) оказался стереоизомером эфира (LV Ib), который был получен путем взаимодействия метилового спирта с аддуктом (LVII):

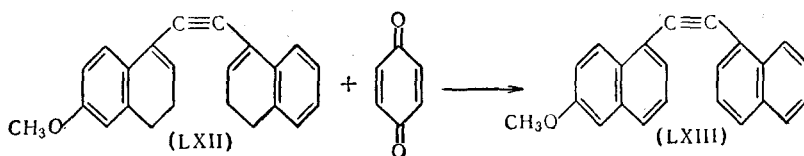


Присоединение диенофилов к диенинам подробно изучали Буц и сотрудники^{181, 182}. Δ' -Циклопентил- Δ' -циклогексилацетилен (LVIII) также вступает в диеновый синтез с образованием аддукта (LIX), строение которого доказано дегидрированием палладием на угле в 15,16-дигидро-17-циклопентенфенантрен (LX)^{181, 182}.



Конденсацией диенина (LVIII) с этиленом получены тетрациклические соединения (LXI).

Интересно отметить, что при попытке конденсации диенина (LXII) с *p*-бензохиноном¹⁸³ вместо ожидаемой реакции происходит дегидрирование диенина с образованием ароматического соединения (LXIII):



18. Альдегиды и гликоли дивинилацетиленового ряда

Для синтеза кротоноидных соединений некоторые авторы¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ получили альдегиды дивинилацетиленового ряда. Синтез таковых осуществлен следующим образом. Взаимодействием α -метилакролеина с реактивом Иощича получен соответствующий диол (LXIV), последний подвергнут анионотропной изомеризации, и с хорошим выходом получен гликоль дивинилацетиленового ряда (LXV). Окислением гликоля (LXV) перекисью марганца был получен альдегид дивинилацетиленового ряда (LXVI). Конденсацией метилового эфира α -метил- γ -бромтиглиновой кислоты с альдегидом (LXVI) и последующим селективным гидрированием полученного дегидрокроцетидина (LXVII) с хорошим выходом получен диметилловый эфир-8,8-*цис*-кроцетила (LXVIII).

Гильброн и сотрудники¹⁸⁶ взаимодействием кротонового альдегида с димагнийбромацетиленом получили соответствующий ацетиленовый гликоль (LXIX). Последний был подвергнут анионотропной изомеризации, и получен 2,9-дигидроксидекадиен-3,7-ин-5 (LXX). При проведении этой изомеризации в спиртовом растворе серной кислоты авторы получили 2,9-диэтоксидекадиен-3,7-ин-5 (LXXI):

12. M. Lange, Ам. пат. 2237353; С. А., 35, 4396 (1941).
13. O. Fuchs, Ам. пат. 2316536; С. А., 37, 5808 (1943).
14. Jiro Murata, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 47, 199 (1944); С. А., 42, 6310 (1948).
15. Nippon Carbide Industrial Co, Япон. пат. 153480; С. А., 43, 3023 (1949).
16. Nippon Nitrogenous Fertilizers Co, Япон. пат. 158552; С. А., 44, 2011 (1950).
17. W. E. Jones, R. L. Barker, Англ. пат. 628731; С. А., 44, 2543 (1950).
18. Е. Н. Мартинсон, Н. И. Кобзев, ЖФХ, 21, 85 (1947).
19. H. Schmitz, H. Schumacher, Ztschr. Electrochem., 45, 503 (1939).
20. E. I. du Pont de Nemours and Co., Англ. пат. 733663; С. А., 27, 1011 (1933).
21. F. B. Downing, A. S. Carter, D. Hutton, Ам. пат. 1926039; С. А., 27, 5755 (1953).
22. I. G. Farbenind. A.—G. Англ. пат. 486918; С. А., 32, 8633 (1938).
23. A. Wolfram, H. Jockusch, A. Perlick, Ам. пат. 2227478; С. А., 35, 2532 (1941).
24. I. G. Farbenind. A.—G. Англ. пат. 450761; С. А., 31, 186 (1937).
25. R. Stadler, A. Auerhahen, Герм. пат. 639242; С. А., 31, 1431 (1937).
26. I. G. Farbenind. A.—G. Франц. пат. 798309; С. А., 30, 7127 (1936).
27. Л. Г. Цурих, Е. Ефимова, В. Барташев, Ю. Яниц, ЖОХ, 6, 197 (1936).
28. Ammonia Casale Soc. Anon., Франц. пат. 797935; С. А., 30, 7121 (1936).
29. I. G. Farbenind. A.—G. Франц. пат. 797642; С. А., 30, 7120 (1936).
30. H. Berg, H. Heim, F. Leiss, Ам. пат. 2222394; С. А., 35, 1807 (1941).
31. A. Wacker, Франц. пат. 824453; С. А., 32, 5858 (1938).
32. A. S. Carter, F. B. Downing, Ам. пат. 2282705; С. А., 36, 5832 (1942).
33. Nippon Mining Co. Япон. пат. 156472; С. А., 44, 3002 (1950).
34. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 55, 1097 (1933).
35. R. Lespieau, Suillemant, С. г., 195, 245 (1932).
36. Ж. И. Йоич, ЖРФХО, 43, 681 (1911).
37. И. И. Зарецкая, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 529.
38. И. Н. Назаров, Л. И. Пинкина, ЖОХ, 18, 681 (1948).
39. И. Н. Назаров, Л. И. Пинкина. Там же, 18, 675 (1948).
40. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Там же, 18, 1338 (1948).
41. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, Там же, 21, 374 (1951).
42. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Там же, 20, 1304 (1950).
43. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, Там же, 20, 1582 (1950).
44. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 1953, II, 963.
45. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 45 (1959).
46. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Там же, 11, 101 (1958).
47. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гуревич, ЖОХ, 20, 376 (1950).
48. A. M. Blomquist, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 55, 1655 (1933).
49. P. S. Pinkney, G. A. Nesty, R. H. Wileyand, C. S. Marvel, Там же, 58, 972 (1936).
50. D. T. Mitchell, C. S. Marvel, Там же, 55, 4276 (1933).
51. C. S. Marvel, R. Mazinga, R. White, Там же, 62, 1880 (1940).
52. G. Dupont, С. г., 152, 197 (1911).
53. Ю. С. Залкинд, З. В. Смагина, ЖОХ, 7, 470 (1937).
54. G. A. Nesty, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 59, 2662 (1937).
55. P. S. Pinkney, C. S. Marvel, J. Org. Chem., 7, 88 (1939).
56. P. S. Pinkney, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 59, 2669 (1937).
57. C. S. Marvel and L. A. Patterson Там же, 63, 2218 (1941).
58. C. S. Marvel, R. Mazinga, E. S. Kükpatrick, Там же, 61, 2003 (1939).
59. P. S. Pinkney, G. A. Nesty, D. E. Pearson, C. S. Marvel, 59, 2666 (1937).
60. Ю. С. Залкинд, Н. И. Шувалов, ЖОХ, 7, 1235 (1937).
61. А. Т. Бабаян, ЖОХ, 9, 1410 (1940).
62. А. Д. Петров, Л. Д. Корлик, ЖОХ, 11, 1100 (1941).
63. В. Н. Крестинский, Н. И. Сумм, ЖОХ, 7, 440 (1937).
64. K. Meyer, K. Schuster, Ber., 55, 819 (1922).
65. G. Dupont, Ann., 30, 512 (1913).
66. H. I. Marsel, Ам. пат. 2949493; РЖХим. 1961, 22Л29.
67. Ю. Ньютенд, Р. Фогт, Химия ацетилена, ИЛ, 1947, стр. 260.
68. E. I. du Pont de Nemours and Co., Франц. пат. 733681; С., 1933, I (1852).
69. M. S. Badollet, Ам. пат. 2040818; С. А., 30, 4526 (1936).
70. А. Л. Клебанский, Каучук и резина, 1 (4Я), 16 (1937).
71. Ж. А. Волим, И. С. Морозов, Сов. пат. 42049, С., 1934, 11, 1959.
72. A. M. Collins, Ам. пат. 2078194; С. А., 31, 4421 (1937).
73. A. M. Collins, Ам. пат. 2008746; С. А., 29, 6084 (1935).
74. A. M. Collins, Ам. пат. 366160; С. А., 31, 5067 (1937).
75. G. W. Rigby, Ам. пат. 2110699; С. А., 32, 3426 (1938).
76. E. Rodmann, Ам. пат. 2036300; С. А., 30, 3668 (1936).
77. П. В. Жаворонков, А. П. Алехин, Р. С. Штерен, Пром. орг. хим., 2, 219 (1936).
78. H. P. Hayden, Ind. Eng. Chem., 24, 563 (1932).

- Н. Р. Hayden, Там же, **25**, 1219 (1933).
- W. S. Calcott, F. B. Downing, S. Powers, Ам. пат. 1829502; С., **1932**, 1, 1841.
- W. S. Calcott, A. S. Carter, F. R. Downing, Ам. пат. 1959343; С. А., **28**.
- W. S. Calcott, A. S. Carter, F. B. Downiny, Ам. пат. 1959408; С. А., **28**.
- W. S. Starkweather, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1870 (1934).
4. E. I. du Pont de Nemours and Co., Англ. пат. 384655; С., **1933**, 1, 4524.
85. B. I. Humphrey, Канад. пат. 371143; С. А., **32**, 2783 (1938).
86. W. H. Carothers, Ам. пат. 2061018; С. А., **31**, 781 (1937).
87. Франц. пат. 787562; С. А., **30**, 1151 (1936).
88. B. Johnson, Канад. пат. 366034; С. А., **31**, 5218 (1937).
89. Standard oil Development Co., Франц. пат. 787577; С. А., **30**, 1224 (1936).
90. P. I. Wiezevich, Канад. пат. 365654; С. А., **31**, 4492 (1937).
91. Standard oil Development Co., Франц. пат. 812490; С. А., **32**, 1138 (1938).
92. W. Wilke, R. Stadler, E. Larpe, Ам. пат. 2028308; С. А., **30**, 1543 (1936).
93. H. Cuperly, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1167 (1934).
94. А. Л. Клебанский, М. Елневский, В. Чугунов, ЖОХ, **17**, 1436 (1947).
95. M. Tuot, M. Guyard, С. г., **225**, 809 (1947).
96. T. Komada, J. Chem. Soc. Japan, **63**, 949 (1947); С. А., **41**, 3743 (1947).
97. M. Katake, R. Fukui Terachima, J. Chem. Soc. Japan, **65**, 423 (1944); С. А., **41**, 3742 (1947).
98. W. S. Calcott, Ам. пат. 2156936; С. А., **33**, 6349 (1939).
99. В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, А. Г. Терзян, Р. М. Оганесян, Н. М. Манасарян, ДАН, **94**, 883 (1954).
100. W. H. Carothers, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2040 (1933).
101. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **13**, 155 (1960).
102. А. Н. Акопян, Г. Габриелян, Там же, **13**, 165 (1960).
103. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2008 (1933).
104. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 211.
105. D. B. Killian, G. F. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **58**, 892 (1936).
106. W. H. Carothers, R. A. Jacobson, Ам. пат. 2013725; С. А., **29**, 6903 (1935).
107. А. Л. Клебанский, Д. М. Красинский, Л. Г. Сафронова, ЖОХ, **16**, 1213 (1946).
108. А. Л. Клебанский, Д. М. Красинский, Л. Г. Сафонова, ЖОХ, **16**, 1231 (1946).
109. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **11**, 343 (1958).
110. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Там же, **13**, 141 (1960).
111. А. А. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева, ЖОХ, **30**, 2239 (1960).
112. А. Л. Клебанский, Л. В. Петров, Н. Я. Цукерман, Там же, **16**, 2082 (1946).
113. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, **30**, 1818 (1960).
114. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **14**, 139 (1961).
115. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Там же, **16**, 137, (1963).
116. А. А. Петров, Ю. И. Херузе, ЖОХ, **33**, 1111 (1963).
117. D. D. Coffman, J. A. Nieuwland, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2048 (1933).
118. А. Е. Акопян, ЖПХ, **27**, 639 (1954).
119. И. Н. Назаров, Я. И. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 43.
120. И. Н. Назаров, Я. И. Янбиков, Там же, **1942**, 66.
121. И. Н. Назаров, Я. И. Янбиков, И. В. Куварзина, Там же, **1942**, 135.
122. И. Н. Назаров, Усп. химии, **14**, 1 (1945).
123. И. Н. Назаров, А. И. Кахнашвили, В. Ф. Рябченко, Сб. статей по общ. химии, **1953**, II, 913.
124. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **16**, (1963).
125. И. Н. Назаров, Я. И. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1943**, 389.
126. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **11**, 415 (1958).
127. И. М. Маленок, С. Д. Кулькина, З. Ю. Коврушенко, ЖОХ, **28**, 428 (1958).
128. И. М. Маленок, С. Д. Кулькина, ЖОХ, **25**, 1462 (1955).
129. И. М. Маленок, С. Д. Кулькина, ЖОХ, **24**, 1837 (1954).
130. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, В. Г. Линович, Изв. вост. фил. АН СССР, **1957**, 90.
131. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, ЖПХ, **30**, 1719 (1957).
132. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, ЖПХ, **30**, 1357 (1957).
133. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, В. Г. Линович, ЖПХ, **30**, 321 (1957).
134. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. С. Занина, М. П. Торпугова, А. Н. Волков, М. С. Шварцберг, Изв. высш. шк. **2**, 608 (1959).

135. И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, ЖОХ, **29**, 2639 (1959).
136. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, ЖОХ, **31**, 3206 (1961).
137. A. W. C. Taylor, D. C. Jones, M. L. Noble, Англ. пат. 702360, РЖХим., **1955**, 50174.
138. A. W. C. Taylor, D. C. Jones, M. L. Noble, Англ. пат. 702332, РЖХим., **1956**, 10752.
139. A. W. C. Taylor, D. C. Jones, M. L. Noble, Англ. пат. 700187, С. А., **49**, 1790 (1955).
140. R. P. Linstead, A. Z. Wolpole, J. Chem. Soc., **1939**, 842.
141. L. K. Evans, A. E. Gillan, Там же, **1941**, 818.
142. R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., **64**, 76 (1942).
143. H. Boston, R. E. Davis, L. W. Butz, Там же, **65**, 973 (1943).
144. C. S. Marvel, D. E. Pearson, L. A. Patterson, Там же, **62**, 2659 (1940).
145. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 277.
146. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, ЖОХ, **18**, 1083 (1948).
147. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, ЖОХ, **19**, 1177 (1949).
148. M. Levitz, F. Perelman, M. Bogert, J. Org. Chem., **6**, 105 (1941).
149. R. P. Linstead, W. E. Doering, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1991 (1942).
150. J. E. Gowan, T. S. Wheeler, Name Index of organic Reactions.
151. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 519.
152. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ, **27**, 624 (1957).
153. А. И. Шидловская, Я. К. Сыркин, И. Н. Назаров, ДАН, **94**, 905 (1954).
154. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 194.
155. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Там же, **1949**, 293.
156. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, ЖОХ, **20**, 1949 (1950).
157. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 184.
158. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Там же, **1942**, 200.
159. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, **20**, 1829 (1950).
160. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ, **18**, 665 (1948).
161. И. Н. Назаров, Л. П. Пинкина, ЖОХ, **18**, 675 (1948).
162. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 51.
163. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ, **20**, 2173 (1950).
164. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 205.
165. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ, **20**, 2021 (1950).
166. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 353.
167. И. Н. Назаров, С. С. Бурмистрова, ЖОХ, **20**, 1837 (1950).
168. И. Н. Назаров, Л. П. Пинкина, ЖОХ, **19**, 1870 (1949).
169. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацоян, ЖОХ, **28**, 2758 (1958).
170. И. Н. Назаров, В. М. Романов, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 236.
171. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Там же, **1948**, 610.
172. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гуревич, ЖОХ, **19**, 2148 (1949).
173. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 431.
174. И. Н. Назаров, Ф. И. Готман, Там же, **1941**, 545.
175. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **13**, 251 (1960).
176. C. T. Handy, R. E. Benson, J. Org. Chem., **27**, 39 (1962).
177. L. W. Butz, A. M. Garddis, W. J. Butz, R. E. Davis, Там же, **5**, 579 (1940).
178. L. M. Joshel, W. J. Butz, J. Feldman, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3348 (1941).
179. L. W. Butz, L. M. Joshel, Там же, **64**, 1311 (1942).
180. W. Nudenberg, L. W. Butz, Там же, **65**, 2059 (1943).
181. L. W. Butz, L. M. Joshel, J. Org. Chem., **7**, 199 (1942).
182. L. W. Butz, A. M. Garddis, W. J. Butz, R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., **62**, 995 (1940).
183. L. W. Butz, L. M. Joshel, Там же, **63**, 3344 (1941).
184. H. H. Inhoffen, O. Isler, G. Bey и др. Ann., **580**, 7 (1953).
185. P. Milgner, B. C. Weedon, J. Chem. Soc., **1953**, 3294.
186. I. M. Heilbron, E. R. Jones, B. C. Weedon, Там же, **1945**, 81.
187. Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 674.

Институт органической химии
АН Арм. ССР