

М. Г. САФАРОВ, У. Б. ИМАШЕВ

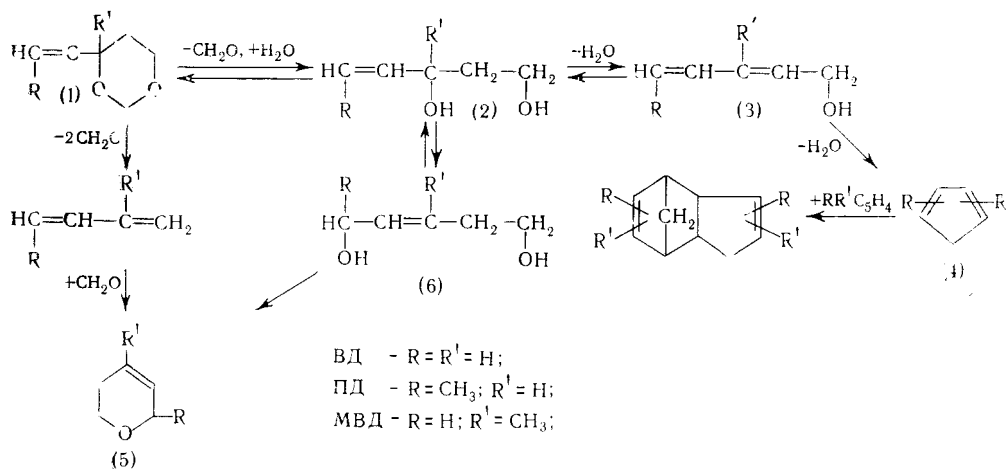
**НОВЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЯТИЧЛЕННЫХ ДИЕНОВ**

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 12 VII 1974)

Известно, что термokatалитическое расщепление алкилзамещенных 1,3-диоксанов, приводит к ациклическим сопряженным диенам (1). Поведение винильных производных 1,3-диоксана в этой же реакции не изучено. Нами исследовалось терморазложение над кислотными катализаторами 4-винил-1,3-диоксана (ВД), 4-пропенил-1,3-диоксана (ПД) и 4-метил-4-винил-1,3-диоксана (МВД), получаемых конденсацией соответственно дивинила, пиперилена и изопрена с формальдегидом по реакции Приуса (2-4).

Расщепление 4-алкенил-1,3-диоксанов проводилось на проточной лабораторной установке при 300—400° в присутствии воды над фосфатами кальция или фосфорной кислотой. Исследование продуктов разложения показало своеобразное поведение алкенилдиоксанов в условиях этой реакции, заключающееся в образовании ненасыщенной пятичленной циклической структуры, тогда как алкилдиоксаны в тех же условиях превращаются в ациклические диены. В случае разложения ВД с выходом порядка 30% образуется циклопентадиен (ЦПД), а при расщеплении как ПД, так и МВД получается метилциклопентадиен (МЦПД) с выходом около 60%.

Анализ и дальнейшие исследования продуктов реакций позволяют предложить следующую схему превращения алкенилдиоксанов в условиях рассматриваемой реакции:

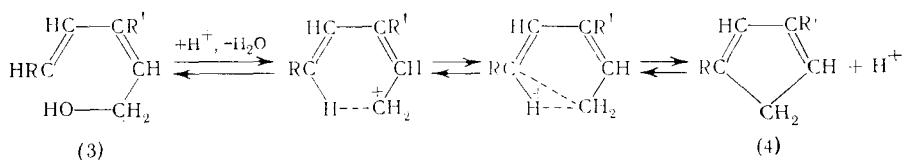


Первоначально диоксеп (1) гидролизуется в алкенил-1,3-диол (2), который, отщепляя воду, образует диеновый спирт (3). Последующие процессы дегидратации и внутримолекулярной циклизации приводят к циклопентадиенам (4), которые полимеризуются до ди- и три-циклопентадиенов. Имеет также место побочная реакция разложения алкенилдиоксанов в формальдегид и 1,3-диен. Последний в условиях реакции, присоединяя

по Дильсу — Альдеру одну молекулу формальдегида, образует 5,6-дигидро-(2Н)-пиран (5), который может получаться и при внутримолекулярной циклизации 1,5-диола (6) (5), присутствующего в реакционной смеси благодаря аллильной перегруппировке 1,3-диола (2).

Как известно (6), МЦПД самопроизвольно изомеризуется в равновесную смесь трех изомеров. При расщеплении ПД и МВД нам удалось идентифицировать только два изомера: 1- и 2-метилциклопентадиены, что объясняется значительно меньшей вероятностью существования 5-МЦПД (7).

Механизм наблюдаемого образования циклопентадиенов можно представить следующим образом: при кислотной дегидратации диенового спирта (3) образуется карбоиновый ион, стабилизированный системой сопряженных  $\pi$ -связей. Карбоиный-ионный центр, вследствие выгодного пространственного расположения молекулы, приближается к концевому углеродному атому и попадает в сферу связывающих его  $\sigma$ -электронов. Так как протон менее электрофилен, чем карбоиновый ион, он затем отщепляется с образованием нормальной углерод-углеродной  $\sigma$ -связи.



Для доказательства возможности циклодегидратации алкенил-1,3-дио-лов (2) и диеновых спиртов (3) с образованием циклопентадиенов мы провели их встречный синтез метанолизом ВД и ПД и осуществили их отдельное расщепление в условиях, аналогичных разложению алкенилддиоксанов. При этом были получены циклопентадиены, что, на наш взгляд, подтверждает предложенный механизм образования циклодиенов.

Таблица 1

Продукты термокаталитического расщепления 4-винил-1,3-диоксана, 4-пропенил-1,3-диоксана и 4-метил-4-винил-1,3-диоксана

Соединение	Формула	Индекс удерживания	$T_{\text{кип.}}$ °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Дивинил	$C_4H_6$	—	—	—	—
Изопрен	$C_5H_8$	595	34—5	1,4300	0,7008
Пиперилен					
-транс	$C_5H_8$	636	42—4	1,4228	0,6900
-цис		655			
Циклопентадиен	$C_5H_6$	698	40—2	1,4432	0,8306
1-Метилциклопентадиен		776			
2-Метилциклопентадиен	$C_6H_8$	791	69—75	1,4598	0,8180
5,6-Дигидро-(2Н)-пиран	$C_5H_8O$	996	93	1,4438	0,9215
2-Метил-5,6-дигидро-(2Н)-пиран	$C_6H_{10}O$	1006	102,5	1,4328	0,8794
4-Метил-5,6-дигидро-(2Н)-пиран	$C_6H_{10}O$	1106	119	1,4497	0,9060
4-Винил-1,3-диоксан	$C_6H_{10}O_2$	1246	143,5	1,4444	0,9981
Дициклопентадиен	$C_{10}H_{12}$	1258	—	1,5008	0,9500
4-Метил-4-винил-1,3-диоксан	$C_7H_{12}O_2$	1266	153—4	1,4442	0,9790
		1275			
		1287			
Ди-(метилциклопентадиен)	$C_{12}H_{16}$	1305	—	1,4972	0,9837
		1332			
		1367			
4-Пропенил-1,3-диоксан	$C_7H_{12}O_2$	1379	172,5	1,4520	0,9837

Продукты реакции выделялись и анализировались общепринятыми способами. Константы идентифицированных соединений (табл. 1) хорошо совпадали с литературными данными. Их структура подтверждалась данными элементного анализа, и-к. и хромато-масс-спектрометрии.

Уфимский нефтяной  
институт

Поступило  
5 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Араи, Юки госей кагаку кейкаси, т. 21, 5, 329 (1963). <sup>2</sup> М. Г. Сафаров, В. И. Исагулянец, У. Б. Имашев, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, № 11, 59 (1972). <sup>3</sup> М. Г. Сафаров, В. И. Исагулянец, У. Б. Имашев, Там же, № 1, 44 (1973). <sup>4</sup> У. Б. Имашев, М. Г. Сафаров, В. И. Исагулянец, Сб.: Доклады нефтехимической секции ВХО им. Д. И. Менделеева, в. 8, Уфа, 1972, стр. 45. <sup>5</sup> M. Hellin, M. Davidson, D. Lombroso, Bull. Soc. chim. France, № 11, 2974 (1964). <sup>6</sup> В. А. Миронов, Т. М. Фадеева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 11, 2077 (1962). <sup>7</sup> S. M. Csicsery, J. Org. Chem., v. 25, 4, 518 (1960).