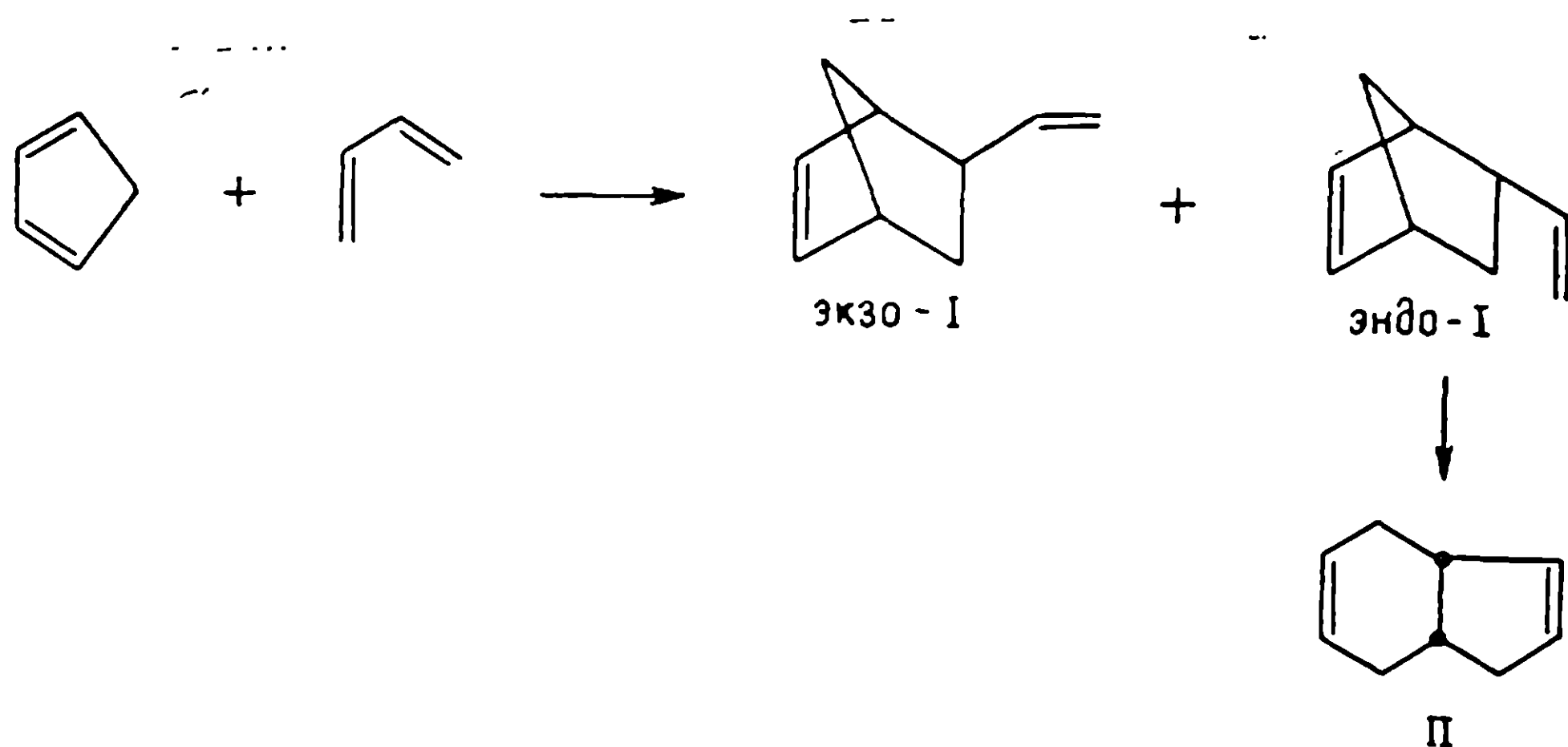


СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ СОДИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНАМИ

Л. Ф. Титова, Ю. В. Бажанов, Н. А. Беликова,
Л. Ф. Лапука, Т. И. Пехк, Э. Т. Липпмаа

При диеновой конденсации 1- и 2-метилциклопентадиенов с 1,3-бутадиеном при 190° С получена смесь всех теоретически возможных содимеров — экзо- и эндо-1-, 2-, 3- и 4-метил-5-винил-2-норборненов, а также 1-, 6-, 7- и 8-метилбицикло[4.3.0]нона-3,7-диенов. Строение углеводородов доказано методами ГЖХ, ПМР и ЯМР ^{13}C и путем изучения термической перегруппировки Коупа эндо-изомеров метилвинилнорборненов в изомерные им метилбицикло[4.3.0]нонадиены.

Известно, что при диеновой конденсации циклопентадиена с бутадиеном получают экзо- и эндо-изомеры 5-винилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена [5-винил-2-норборнена (I)], причем эндо-изомер термически относительно малоустойчив и выше 160° С претерпевает перегруппировку Коупа с образованием цис-бицикло[4.3.0]нона-3,7-диена [тетрагидроиндена (II)] [1]:



Углеводород (I) является промежуточным соединением при синтезе 5-этилиден-2-норборнена, используемого для получения синтетического каучука СКЭПТ [2].

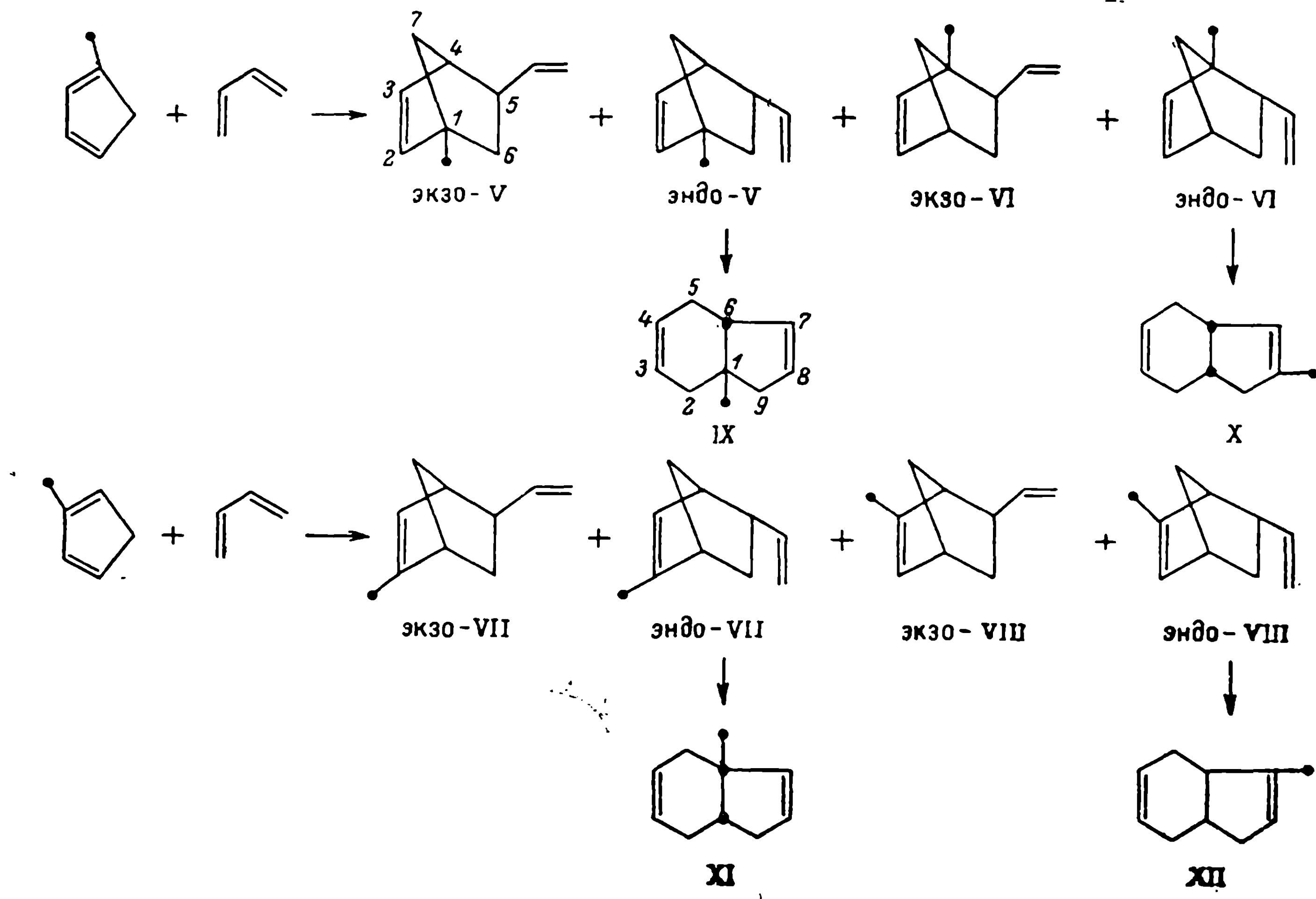
В настоящей работе изучена жидкофазная термическая содимеризация 1- и 2-метилциклопентадиенов (III, IV) с бутадиеном. При этом можно было ожидать образования экзо- и эндо-метилвинилнорборненов (V—VIII), а также метилбицикло[4.3.0]нонадиенов (IX—XII), которые могут получаться в результате одновременно протекающей перегруппировки Коупа из эндо-изомеров (V—VIII).

Диены (III) и (IV) уже при комнатной температуре претерпевают взаимную изомеризацию с образованием равновесной смеси, в которой соотношение этих углеводородов равно 1 : 1 [3].

Диеновую конденсацию проводили при 190° С. В реакцию вводили бутадиен и диены (III) и (IV) в виде соответствующих димеров: метилдициклопентадиенов (XIII) и диметилдициклопентадиенов (XIV). Последние при температуре выше 170° С деполимеризуются.

Методом капиллярной ГЖХ путем введения соответствующих эталонов было показано, что в продукте реакции наряду с содимерами (V—VIII) и (IX—XII) присутствовали также димеры бутадиена — 4-винил-1-циклогексен, 1,2-дивинилциклобутан, 1,5-циклооктадиен, димеры циклопентадиена и диенов (III) и (IV), циклопентадиен и углеводороды (I) и (II) (см. рисунок).

По аналогии с температурами кипения углеводородов (I) и (II) мы предположили, что содимеры (V—VIII) имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им конденсированные углеводороды (IX—XII). Если принять время удерживания углеводорода эндо-(I) за 1.00, то содимеры (V—VIII) выходят в виде шести пиков с временами удержива-



ния 1.06, 1.17, 1.44, 1.45, 1.46 и 1.53 (см. рисунок, пики 9—13 и 15). Углеводороды (IX—XII) выходят в виде четырех пиков с временами удерживания 1.84, 1.87, 2.86 и 3.11 (пики 17, 18, 20 и 21). Первые два из них очень малы и выходят непосредственно за углеводородом (II), имеющим время удерживания 1.81.

Реакционная смесь подвергалась ректификации на колонке в 30 т. т. в вакууме. При этом получены фракции, обогащенные отдельными соди-мерами (V—VIII); для них были определены состав (по данным ГЖХ), плотность и показатель преломления (табл. 1).

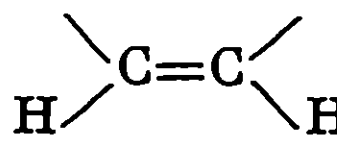
Строение углеводородов (V—VIII), содержащихся в отдельных фракциях, было установлено методами ПМР и ЯМР ^{13}C . В табл. 2 приведены сигналы протонов CH_3 групп, цис-протонов у норборненовой двойной связи и протонов эндометиленового мостика, которые являются наиболее характерными в спектрах ПМР для определения структуры исследуемых аддуктов. Интерпретация спектров ПМР, предложенная в табл. 2, основана на литературных данных [4], согласно которым аддукты диена (III) с полярными диенофилами имеют сигналы протонов CH_3 групп в более сильном поле по сравнению с аддуктами диена (IV). Таким образом, по данным ПМР, пикам 9 и 10, содержащимся в низкокипящих фракциях

Т а б л и ц а 1

Состав и свойства фракций, выделенных при ректификации реакционной смеси

№ фракции	Содержание компонентов (масс. %), соответствующих пику								Т. кип., °С (40 гПа)	d_4^{20}	n_D^{20}
	7+8	9	10	11+12+13	14	15	16	17+18			
1	31.4	59.7	8.4	0.2	0.2	0.1	—	—	50—51	0.8830	1.4751
2	0.7	16.7	62.3	10.3	10.0	—	—	—	53—54	0.8861	1.4771
3	0.1	0.2	0.5	95.7	—	0.5	1.5	1.5	58—59	0.8846	1.4803
4	—	—	—	3.7	—	23.5	72.4	0.4	63	0.8989	1.4921

Т а б л и ц а 2
Сигналы ПМР углеводородов,
присутствующих во фракциях разгонки
метилвинилнорборненов (V—VIII)

№ фракции	Сигнал ПМР, м. д.			Возможная структура
	CH ₃		CH ₂	
1	1.07 сл 1.16 с	5.5—6.0	1.21	V, VI
2	1.06 с 1.16 сл, 1.67 сл	5.5—6.0	1.20	V, VI
3	1.67	5.5—6.0 сл	1.20 сл 1.35	VII, VIII
4	1.64	—	1.30	VII, VIII

Т а б л и ц а 3
Химические сдвиги ядер ¹³C винилнорборнена (I)
и изомерных метилвинилнорборненов (V—VIII),
определенные из смеси изомеров, содержащихся во фракциях 1—4 ^а
(м. д., в сторону слабого поля от TMS)

№ фракции	Соединение	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	Винильная группа		CH ₃
									—CH=	=CH ₂	
1	Экзо-5-винил-2-норборнен (экзо-I)	42.3	136.9	136.4	48.1	42.6	32.8	45.5	143.6	113.1	—
1	Эндо-5-винил-2-норборнен (эндо-I)	43.3	137.0	132.7	48.0	42.9	32.6	49.7	143.2	113.3	—
1,2	4-Метил-эндо-5-винил-2-норборнен (эндо-VI)	42.8	137.2	137.1	53.5	49.7	35.6	55.6	142.2	114.6	17.1
1	1-Метил-эндо-5-винил-2-норборнен (эндо-V)	50.6	141.3	133.0	49.0	45.8	39.9	55.6	143.1	113.2	18.8
2,1	4-Метил-экзо-5-винил-2-норборнен (экзо-VI)	42.4	137.1	141.9	52.3	47.6	35.7	50.9	142.2	114.6	16.6
1	1-Метил-экзо-5-винил-2-норборнен (экзо-V)	50.0	141.4	136.7	49.2	45.8	40.1	51.6	143.7	113.0	18.7
3	3-Метил-эндо-5-винил-2-норборнен (эндо-VIII)	43.4	129.8	143.2	53.5	43.3	33.5	50.3	144.0	113.4	17.6
3	2-Метил-эндо-5-винил-2-норборнен (эндо-VII)	47.7	147.0	126.1	48.9	45.8	32.6	49.5	143.3	113.1	14.8
3	3-Метил-экзо-5-винил-2-норборнен (экзо-VIII)	43.1	130.3	146.3	53.2	42.6	35.4	45.4	144.2	113.1	15.1
4	2-Метил-экзо-5-винил-2-норборнен (экзо-VII)	47.2	146.9	129.5	49.1	45.0	32.3	45.2	144.2	112.9	15.3

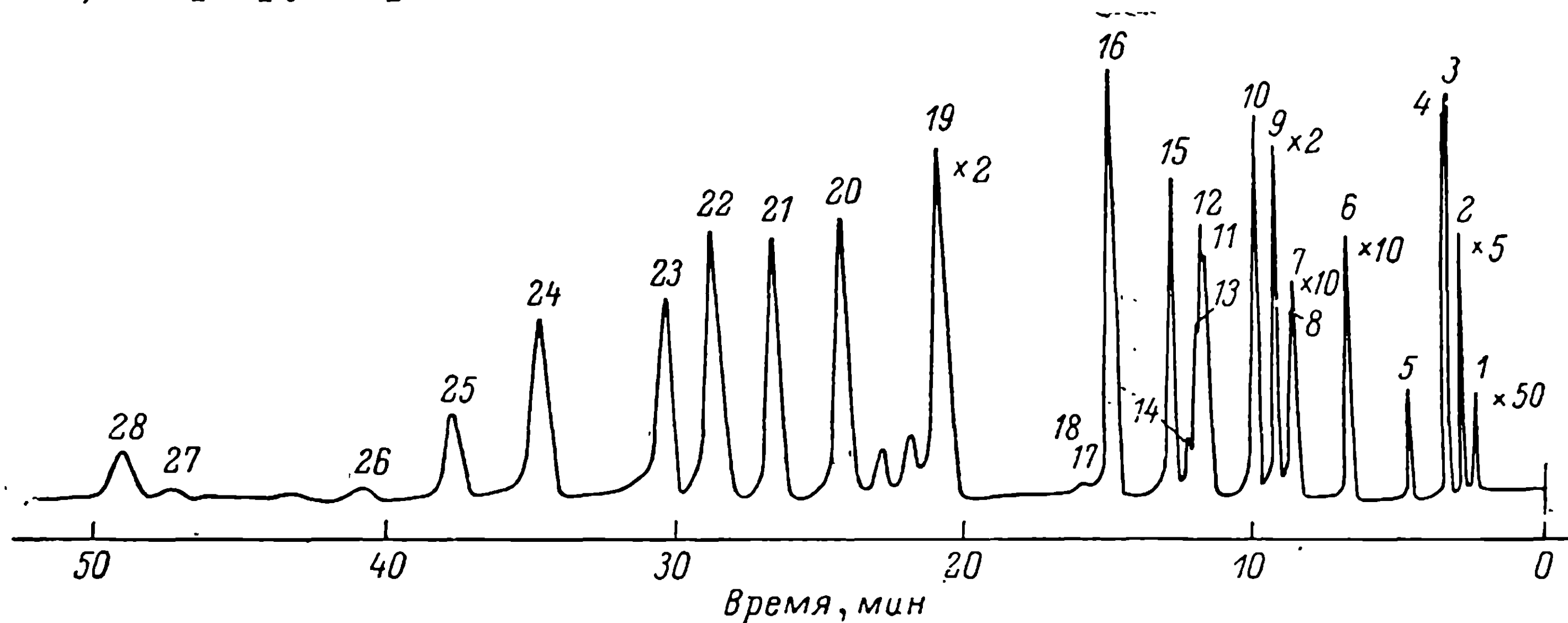
Примечание. ^а Сигналы измерены для четырех фракций, состав которых приведен в табл. 1.

1 и 2, соответствуют аддукты диена (III), а пикам 11—13 и 15, содержащимся в более высококипящих фракциях, — аддукты диена (IV). Это находится в полном соответствии с известными ранее данными [5], согласно которым производные метилнорборненов, содержащие CH₃ группу в голове моста у четвертичного атома углерода, имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им углеводороды с CH₃ группой у других атомов углерода.

С помощью ЯМР ¹³C удалось однозначно идентифицировать все восемь пространственных и структурных изомеров (V—VIII) образующихся при реакции бутадиена с диенами (III) и (IV). Отнесение сигналов осуществлено на основе закономерностей в ЯМР спектрах замещенных норборненов [6] и путем сравнения экспериментальных и расчетных величин

химических сдвигов. Экспериментально определенные значения химических сдвигов ядер ^{13}C для всех содимеров приведены в табл. 3.

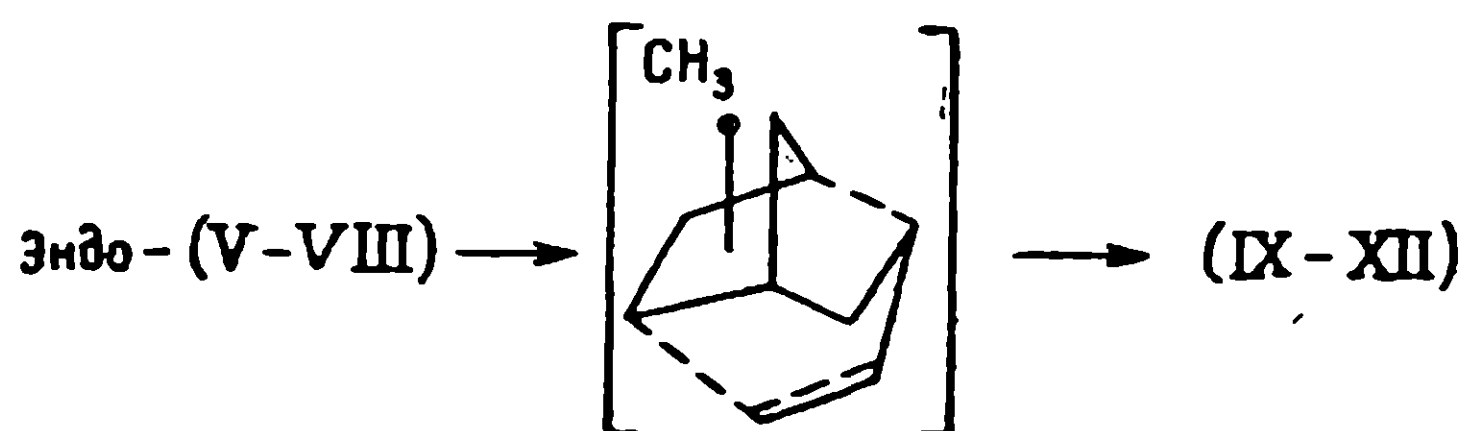
Кроме того, для подтверждения правильности отнесения структур содимеров (V—VIII) каждая из фракций разгонки продукта реакции была прогрета при 195°C в течение 40 мин, чтобы осуществить термическую перегруппировку Коупа эндо-изомеров (V—VIII) в углеводороды (IX—XII). Перегруппировка для этих соединений должна, очевидно, проте-



Хроматограмма реакционной смеси. Термическая конденсация бутадиена с димерами и содимерами цикlopentadiена и диенов (III) и (IV) при 190°C , время реакции 30 мин (в скобках указано содержание компонентов (масс.%)).

Пики: 1 — бутадиен (8.2), 2 — цикlopentadiен (1.4), 3, 4 — 1- и 2-метилциклопентадиены (1.2), 5 — 1,2-дивинилциклобутан (0.3), 6 — 4-винил-1-циклогексен (8.3), 7, 8 — эндо- и экзо-5-винил-2-норборнен (17.2), 9 — 1-метил-эндо- и экзо-5-винил-2-норборнен + 4-метил-эндо-5-винил-2-норборнен (3.9), 10 — 4-метил-эндо-5-винил-2-норборнен (1.8), 11, 12, 13 — 3-метил-эндо- и экзо-5-винил-2-норборнен + 2-метил-эндо-5-винил-2-норборнен (7.2), 14 — 1,5-циклооктадиен (менее 0.1), 15 — 2-метил-эндо-5-винил-2-норборнен (1.7), 16 — тетрагидроинден (6.6), 17, 18 — 1- и 6-метилтетрагидроинден (0.2), 19 — дициклопентадиен (14.8), 20 — 8-метилтетрагидроинден (4.4), 21 — 7-метилтетрагидроинден (4.0), 22, 23, 24 — метилдициклопентадиены (13.8), 25, 26, 28 — диметилдициклопентадиены (4.9).

кать через шестицентровое переходное состояние, которое может быть реализовано только для изомеров с эндо-ориентацией винильной группы [2].



Экзо-изомеры изомеризации не подвергаются, но могут претерпевать ретродиеновый распад, так же как и другие аддукты диенового синтеза норборненовой структуры. Однако ретродиеновый распад протекает значительно медленнее, чем перегруппировка Коупа [7]. Тем не менее в продуктах термоллиза всех четырех фракций замечено образование бутадиена и диенов (III) и (IV).

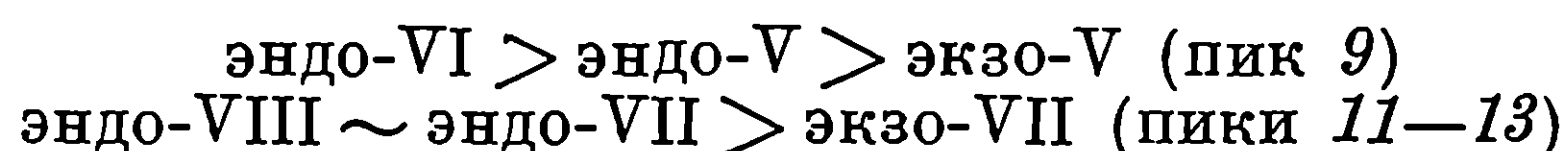
В продуктах термоллиза фракции 1 существенно понижается содержание углеводородов, соответствующих пикам 7 и 9, и появляются углеводороды (II) (пик 16) и (IX, X) (пики 18, 20). При нагревании фракции 2 образуются в небольших количествах углеводороды, соответствующие пикам 20 и 21; при нагревании фракции 3 изменяется соотношение соединений, имеющих очень близкие времена удерживания (пики 11—13), и образуются углеводороды (XI, XII), соответствующие пикам 21 и 17; во фракции 4 после нагревания углеводородов (IX—XII) не обнаружено. Из продуктов термоллиза фракций 1 и 3 с помощью препаративной ГЖХ были выделены углеводороды, соответствующие пикам 20 и 21. Спектры ПМР этих образцов имеют сигналы 1.59 м. д., которые свидетельствуют о наличии CH_3 группы у двойной связи. Сигналы протонов у двойной связи интенсивны в области 5.7 м. д. (шестиленный цикл) и имеют меньшую интенсивность в области 5.1 м. д. (пятиленный цикл), что свиде-

тельствует о наличии CH_3 группы в пятичленном цикле бицикло[4.3.0]-нонадиена [углеводороды (X) и (XII)] [8]. Образование последних говорит о наличии содимеров эндо-(VI) и эндо-(VIII) во фракциях 1 и 3 соответственно. Содимеры эндо-(V) и эндо-(VII), очевидно, очень медленно подвергаются термической перегруппировке; соответствующие им продукты изомеризации (IX, XI) (пики 17 и 18) выделить не удалось из-за их малого содержания в смеси и близости температур кипения их и незамещенного углеводорода (II).

Итак, на основании всего изложенного следует, что при взаимодействии бутадиена с диенами (III) и (IV) образуются все 8 теоретически возможных содимеров, которые при анализе ГЖХ на капиллярной колонке выходят в виде 6 пиков. Также образуются все 4 возможных конденсированных углеводорода, которым соответствуют 4 пика; два из них, а именно изомеры с CH_3 группой у четвертичного атома углерода, присутствуют в ничтожных количествах.

Известно, что эндо- и экзо-изомеры углеводорода (I) имеют очень близкие температуры кипения (различие составляет примерно $0,4^\circ\text{C}$), причем эндо-изомер кипит ниже. Что касается содимеров (V—VIII), то изомеры с группами CH_3 и $\text{CH}_2=\text{CH}$ у атомов углерода 1 и 5 имеют более близкие температуры кипения; изомеры с заместителями у атомов углерода 3 и 5 имеют примерно такое же различие в температурах кипения, что и изомеры углеводорода (I), тогда как различие в температурах кипения у эндо- и экзо-изомеров углеводородов (VI) и (VIII), имеющих заместители у атомов углерода 4 и 5, а также 2 и 5, намного больше (около $2-3^\circ\text{C}$), причем эндо-изомеры кипят ниже.

По спектрам ЯМР ^{13}C можно судить о примерном соотношении пространственных и структурных изомеров:



Из полученных результатов следует, что общее количество содимеров, образующихся из диена (IV), больше, чем из диена (III). Поскольку, согласно литературным данным [9], а также термодинамическим расчетам, проведенным нами, соотношение изомеров (III) и (IV) в равновесной смеси не должно существенно измениться с увеличением температуры от 20 до 190°C , следует предположить, что диен (IV) вступает в реакцию Дильса—Альдера с бутадиеном с большей скоростью, чем диен (III). Изучение кинетических закономерностей [10] показало, что диен (IV) реагирует с бутадиеном при 190°C в 1.4 раза быстрее.

Диен (III) реагирует с бутадиеном структурно более избирательно, чем диен (IV). Если из диена (IV) оба содимера — (VII) и (VIII) образуются в примерно равных количествах, то из диена (III) образуется преимущественно один из двух возможных структурных изомеров с расположением заместителей у соседних углеродных атомов — углеводород (VI). Что касается пространственных изомеров, то во всех случаях образуется больше эндо, чем экзо-изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкофазная термическая конденсация бутадиена с технической смесью, содержащей $\sim 35\%$ дициклопентадиена, $\sim 50\%$ метилдициклопентадиенов и $\sim 15\%$ диметилдициклопентадиенов, осуществлялась на установке непрерывного действия с реактором вытеснения [10].

Температура термостата, в который был погружен реактор, 190°C , время реакции 30 мин. Мольное соотношение бутадиев : (димеры и содимеры) равно 1 : 1. Более подробно проведение реакции и выделение аддуктов описаны в работе [10].

Исходные углеводороды и жидкие продукты анализировали на хроматографе «Цвет-4», капиллярная колонка 50000×0.25 мм с динонилфта-

латом, температура колонки 80° С, температура испарителя 200° С.

Спектры ПМР снимали на приборе фирмы «Tesla BS-487C» с рабочей частотой 80 МГц. Внутренний стандарт — ТМС, растворитель — CCl₄, температура 22° С. Спектры ЯМР ¹³С измерены относительно внутреннего стандарта — ТМС на спектрометре «WN-90» при частоте 22.6 МГц.

Л и т е р а т у р а

- [1] А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, ЖОХ, 30, 3945 (1960); Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1279; W. Ferman, M. Hampel, W. Pritzkow, M. Rollig, J. pr. Chem., 317, 965 (1975).
- [2] Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, в сб. «Проблемы химии и химической технологии», Наука, М., 60 (1977).
- [3] S. M. Csicsery, J. Org. Chem., 25, 518 (1960); В. А. Миронов, Е. В. Соболев, А. Н. Елизарова, ДАН СССР, 146, 1098 (1962).
- [4] M. Mellor, C. F. Webb, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 26.
- [5] K. Alder, H. I. Ache, Chem. Ber., 95, 503 (1962); H. Krieger, S. E. Masar, Suom. Kemi, 43B, 318 (1970).
- [6] E. Lippmaa, T. Pehk, J. Paasivirta, OMR, 2, 581 (1970).
- [7] W. Brauchwitz, R. Hübner, W. Pritzkow, J. pr. Chem., 317, 479 (1975).
- [8] S. Tsuchida, K. Joshimoto, M. Ogawa, Sekiyu gakkai shi., 12, 950 (1970); С. А., 74, 99687 (1971).
- [9] В. А. Миронов, В. Ф. Андронов, С. А. Янковский, Изв. вузов, сер. хим. и хим. техн., 20, 39 (1977).
- [10] Л. Ф. Тимова, Ю. В. Бажанов, М. Е. Баснер, А. И. Нефедова, Д. Н. Чаплиц, Н. А. Беликова, ЖОрХ, 18, вып. 4 (1982).

Поступило 7 III 1980

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука

Журнал органической химии
том XVIII, вып. 4 (1982)

УДК 547.021 : 541.63

ЦИКЛОПЕНТЕН, 2,5-ДИГИДРОФУРАН, БЕНЗОНОРБОРНАДИЕН И 7-ОКСАБЕНЗОНОРБОРНАДИЕН В ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ И ОРБИТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ

В. В. Племенков, Л. В. Катеринич

Изучены реакции диенового синтеза цикlopентена, 2,5-дигидрофурана, бензонорборнадиена и 7-оксабензонорборнадиена с фенциклоном и 2,5-дифенилизобензофураном. Установлено, что в реакциях с фенциклоном образуются аддукты исключительно эндо-конфигурации, в реакциях с 2,5-дифенилизобензофураном предпочтительно образуются аддукты экзо-конфигурации, с син-ориентированным метиленовым (кислородным) мостиком в случае бициклических диенофилов. Показано, что стереохимия присоединения определяется вторичными орбитальными взаимодействиями с участием орбиталей метиленового и кислородного фрагментов диенофилов.

В диеновом синтезе напряженные циклоолефины в качестве диенофилов довольно часто реагируют стереоспецифично, несмотря на отсутствие ненасыщенных заместителей в сопряженном положении, способствующих выполнению правила эндо-присоединения. Так, циклопропен и норборнадиен, типичные представители таких диенофилов, в большинстве случаев образуют исключительно эндо-аддукты и только с диенами фуранового типа образуют предпочтительно аддукты экзо-конфигурации [1, 2]. Показано, что в этих реакциях стереохимия присоединения аддендов обусловлена участием π_{CH_2} -орбиталей в образовании граничных уровней диенофилов взаимодействием «через связь» в циклопропенах [1] и «через пространство» в норборненах и норборнадиенах [2]. Авторы работ [3], изучавшие реакции диенофилов цикlopентенового и норборненового рядов с диенами цикlopентадиенового и α -пиронового типов, на основании стереохимических результатов своих исследований пришли к заключению,