

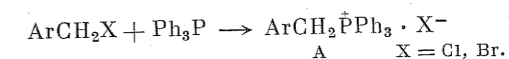
## СИНТЕЗ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

В. Н. Листван, Г. В. Гончар, Е. С. Руденко, Т. А. Онищенко, А. П. Стасюк

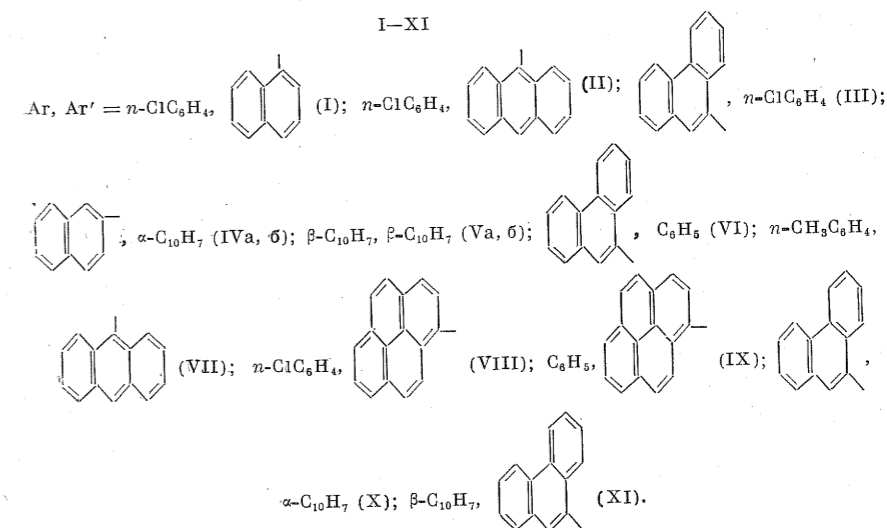
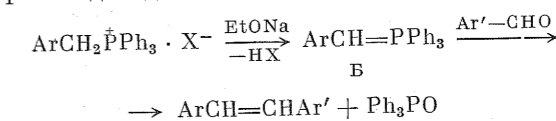
Реакция Виттига использована для синтеза диарилэтиленов, содержащих конденсированные ядра нафталина, антрацена, фенантрена, пирена. В отличие от 9-антраценкарбальдегида, который в реакции Виттига с арилиденфосфоранами дает почти исключительно транс-изомеры, полициклические 9-фенантрен- и 1-пиренкарбальдегиды дают смеси транс- и цис-изомеров, в которых транс-изомер обычно преобладает. Нафталиальдегиды образуют цис- и транс-изомеры в примерно равных количествах. Попытка гидрировать 1-нафтил(9-фенантрил)ацетилен в соответствующий диарилэтилен не дала положительных результатов.

Понадобившиеся для физико-химических исследований диарилэтилены с конденсированными ядрами мы получали по реакции Виттига. Это удобный способ синтеза диарилэтиленов и в последнее время применяется чаще, чем другие методы. Реакция Виттига была уже использована для получения некоторых производных полициклических углеводородов [1-6]. Мы синтезировали ряд соединений (I—XI), содержащих конденсированные ядра нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, большинство из которых либо в литературе не описаны, либо получены ранее другими методами.

Ароматические галогенметилпроизводные, необходимые для синтеза фосфониевых солей, мы получали хлорметилированием соответствующих аренов или же бромированием метиларенов, например, 2-метилнафталина бромсукцинимидом. Нагреванием галогенметиларенов с трифенилфосфином в толуоле или ксилоле получены бесцветные осадки фосфониевых солей (А).



Арилиденфосфораны (В), образующиеся из фосфонийгалогенидов (А) при действии оснований, вступают далее в реакцию Виттига с содержащимся в растворе альдегидом.



Диарилэтилены (I—XI) (см. таблицу) образуются, как правило, в виде смеси транс- и цис-изомеров. Эти смеси мы в некоторых случаях разделяли на отдельные изомеры. Например, цис- и транс-ди(β-нафтил)этилены (Va, б) и 1-(α-нафтил)-2-(β-нафтил)этилены (IVa, б) хорошо разделяются, так как заметно отличаются друг от друга растворимостью в некоторых растворителях. Дополнительно транс-изомеры можно очистить перекристаллизацией от примеси лучше растворимых цис-изомеров. Последние очищаются от примеси транс-изомеров на колонке с оксидом алюминия с использованием в качестве элюента гексана либо петролейного эфира; цис-изомер вымывается первым.

В остальных случаях образующуюся смесь изомерных продуктов реакции Виттига мы превращали в транс-изомер по известному методу (кипячением в ксилоле или нитробензоле со следами иода). Изомеризация является также одним из доказательств строения полученных продуктов наряду с данными ИК спектроскопии. Так, в ИК спектрах более высокоплавких изомеров содержатся характерные полосы в области 950—980 см<sup>-1</sup>, подтверждающие их транс-конфигурацию.

В литературе описано [1] получение ди(β-нафтил)этилена по реакции Виттига, но выделен только транс-изомер, в то время как мы получили цис- и транс-изомеры (Va) и (Vб) почти в равных количествах.

Недавно было показано [5], что 9-антраценкарбальдегид, вступая в реакцию Виттига с замещенными бензилтрифенилфосфонийгалогенидами в бензоле с амидом натрия в качестве основания или в метаноле, дает только транс-изомеры. Мы проводили реакцию с этим альдегидом в этаноле с использованием этилата натрия и также получили главным образом транс-изомеры. Следует отметить, что приведенные в работе [5] данные для температур плавления 9-антриларилэтиленов, по-видимому, занижены. Во всяком случае для веществ (II, VII, XI), синтез которых мы повторили, нами получены гораздо более высокие значения температур плавления.

Как показали опыты, 9-фенантрен- и 1-пиренкарбальдегиды в отличие от 9-антраценкарбальдегида дают в реакции с арилиденфосфоранами смеси изомеров, хотя и в этих случаях транс-изомер часто заметно преобладает. Нафтадьдегиды, как это видно из примеров (IVa, б) и (Va, б), а также из литературных данных [3] по синтезу ди(α-нафтил)этилена и фенилнафтилэтиленов, приводят к образованию цис- и транс-диарилэтиленов в примерно равных количествах, иногда даже с преобладанием цис-изомера.

Что касается *n*-хлорбензилидентрифенилфосфорана, то в его реакциях с 1-нафталальдегидом, 9-фенантрен- и 1-пиренкарбальдегидами образуются смеси изомерных диарилэтиленов, в которых транс-изомер обычно преобладает, в то время как по данным работы [12] тот же фосфоран с рядом замещенных бензальдегидов дает исключительно транс-изомеры. Возможно, примеси лучше растворимых цис-изомеров теряются при выделении и очистке перекристаллизацией продуктов реакции.

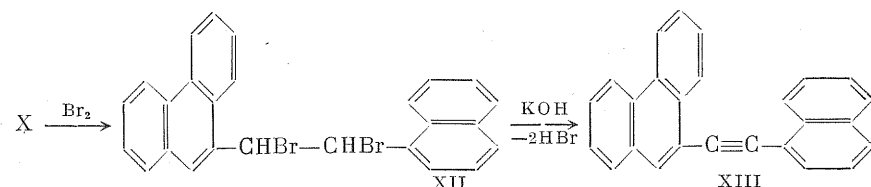
Обращает внимание, что транс-изомеры динафтилэтиленов, содержащих α-нафтильные радикалы, 1-(α-нафтил)-2-(β-нафтил)этилен (IVa) или синтезированный ранее 1,2-ди(α-нафтил)этилен [3] — окрашены в желтый цвет, а их цис-изомеры бесцветны. В то же время оба изомерных ди(β-нафтил)этилена (Va) и (Vб) бесцветны. Что касается других диарилэтиленов, то все полученные нами производные пирена и 9-антрильные производные (транс-изомеры) окрашены в желтый цвет с различными оттенками, а 9-фенантрилпроизводные бесцветны.

Нами была также осуществлена попытка получить чистый цис-1-(1-нафтил)-2-(9-фенантрил)этилен гидрированием соответствующего диарилацетилен (XIII) по методике, использованной ранее для гидрирования толана в цис-стильбен в присутствии катализатора Линдлара [13]. Для этого был получен димбромид (XII), который при кипячении со спиртовым раствором гидроксида калия образует 1-нафтил(9-фенантрил)ацетилен (XIII).

Диарилэтилены (I—XI)

№ соединения	Ag (фосфониевая соль)	Ag' (альдегид)	Изомер	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено %	Формула	Вычислено %	ИК спектр, см <sup>-1</sup> =C—H
I	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1-Нафтил	Транс	60 <sup>b</sup>	95—96 (95—97 [7])	Cl 13.33	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> Cl	Cl 13.39	970
II	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9-Антрил	Транс	56	175.5—176 (133—136 [5])	Cl 11.46	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl	Cl 11.27	977, 962
III	9-Фенантрил	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Транс	64 <sup>b</sup>	157	Cl 11.48	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl	Cl 11.27	970
IVa	2-Нафтил	1-Нафтил	Транс	35	188—189 (191—192 [8])	—	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	—	—
IVб	2-Нафтил	1-Нафтил	Цис	27	107	—	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	—	—
Va	2-Нафтил	2-Нафтил	Транс	34	(103—105 [9]) 257—258	—	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	—	—
Vб	2-Нафтил	2-Нафтил	Цис	40	(258—259 [9]) 104—105	—	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	—	—
VI	9-Фенантрил	Ph	Транс	80 <sup>b</sup>	(105.5—106.5 [8]) 147—148 (118 [10])	—	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub>	—	957
VII	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9-Антрил	Транс	75	164—164.5 (150—151 [5])	C 93.23, H 6.28	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub>	C 93.23, H 6.16	—
VIII	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1-Пиренил	Транс	65 <sup>b</sup>	156	Cl 10.72	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Cl	Cl 10.46	963
IX	Ph	1-Пиренил	Транс	70 <sup>b</sup>	177—178	C 94.92, H 5.42	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	C 94.70, H 5.30	972, 949
X	9-Фенантрил	1-Нафтил	Транс	84 <sup>b</sup>	182	C 94.89, H 5.37	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub>	C 94.51, H 5.49	—
XI	2-Нафтил	9-Антрил	Транс	73 <sup>b</sup>	(170—172 [5]), 175 [11])	—	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub>	—	—

Примечание. а В скобках приведены т. пл., °C, по литературным данным. б Указан выход продукта с учетом изомеризованного.



Однако диарилацетилен (XIII) не вступал в реакцию гидрирования с водородом в присутствии катализатора Линдлара. Не происходило также гидрирование при действии  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{NaBH}_4$  в присутствии  $\text{BF}_3$ . Возможно, это объясняется стерическими факторами: ацетиленовые атомы углерода в соединении (XIII) связаны с двумя объемистыми заместителями.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений (I, II, VIII) сняты на спектрометре «UR-20» в таблетках с  $\text{KBr}$ , соединений (III, VI, X) — в вазелиновом масле (нуйол).

Реакция арилметилтрифенилфосфонийгалогенидов с альдегидами. [Синтез диарилэтиленов (I—XI)]. Выходы и аналитические данные указаны в таблице. Растворяли по 0.01 моля фосфониевой соли (А) и альдегида в 50 мл абсолютного этанола (для реакций со слабо растворимыми 9-антрацен- и 1-пиренкарбальдегидами брали по 100 мл спирта). Если в таких количествах спирта соль или альдегид полностью не растворялись, то смесь слегка подогревали до растворения и быстро охлаждали до комнатной температуры. К полученному раствору приливали раствор этилата натрия, приготовленный из 0.23 г натрия и 5 мл спирта. При этом появляется красная или желтая окраска от образующихся фосфоранов (Б), которая быстро исчезает вследствие реакции их с альдегидом. Обычно через несколько минут начинают выкристаллизовываться осадки, состоящие преимущественно из транс-изомеров диарилэтиленов (I—XI), содержащих иногда незначительные примеси цис-изомеров, а в других случаях выпадает смесь изомеров. Осадки отделяли, а после разбавления фильтрата 20—30 мл воды получали обычно некоторое количество цис-изомера с большей или меньшей примесью транс-изомера.

1-(4-Хлорфенил)-2-(1-нафтил)этен (I) получен из *n*-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и 1-нафталальдегида. После прибавления этилата натрия раствор разбавили 45 мл воды, осадок (главным образом маслообразный, смесь цис- и транс-изомеров) отделили, сушили и изомеризовали кипячением в ксилоле со следами иода в течение 4 ч. Ксилол упарили, остаток кристаллизовали из гептана, потом из небольшого количества спирта. Получили мелкие игольчатые кристаллы транс-изомера (I) светло-желтого цвета.

1-(4-Хлорфенил)-2-(9-антрил)этен (II) получен из *n*-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и 9-антраценкарбальдегида. После прибавления этилата натрия кристаллизуется чистый транс-изомер.

1-(4-Хлорфенил)-2-(9-фенантрил)этен (III). После добавления этилата натрия к раствору 9-фенантрилметилтрифенилфосфонийхлорида и *n*-хлорбензальдегида кристаллизуется транс-изомер с примесью цис-изомера. Разбавив спирт водой, получили дополнительное количество осадка с большим содержанием цис-изомера. Высушенные осадки кипятили в ксилоле с кристалликом иода 4 ч. Большую часть ксилола отогнали. После охлаждения выкристаллизовался транс-изомер (III) (из гексана выпадает в виде бесцветных игольчатых кристаллов).

1-(1-Нафтил)-2-(2-нафтил)этены (IVa) и (IVб). После прибавления этилата натрия к раствору 2-нафтилметилтрифенилфосфонийбромида и 1-нафталальдегида кристаллизуется смесь изомеров (IVa) и (IVб). Смесь нагревали в течение нескольких минут с маточным раствором.

При этом цис-изомер (IVб) переходит в раствор, а основная масса транс-изомера (IVa) остается нерастворенной. Осадок отфильтровали от горячего раствора и перекристаллизовали из ксилола (вещество лимонного цвета).

При охлаждении спиртового фильтрата кристаллизуется цис-изомер (IVб) (дополнительное количество его можно получить, несколько разбавив спирт водой). Полученный препарат (IVб) все еще окрашен в желтый цвет от примеси транс-изомера (IVa). Для окончательной очистки осадок растворяли в минимальном количестве бензола и пропускали через колонку с оксидом алюминия, используя в качестве элюента гексан. Получен цис-изомер (IVб) в виде бесцветных кристаллов (из гексана). Под конец из колонки хлороформом вымывали небольшое количество транс-изомера (IVa).

1,2-Ди(2-нафтил)этены (Va) и (Vб). Соль и альдегид растворяли в 20 мл безводного диметилформамида при подогревании, раствор быстро охладили до комнатной температуры и прибавили этилат натрия (в 5 мл спирта). Постепенно образуется бесцветный осадок транс-изомера (Va), его отфильтровали, промыли небольшим количеством спирта и кристаллизовали из бензола.

К диметилформамидно-спиртовому раствору прибавили 15 мл воды. Выпадает бесцветный осадок цис-изомера (Vб). Его очищали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гексан отгоняли, остаток кристаллизовали из спирта.

1-(Фенил)-2-(9-фенантрил)этен (VI) из 9-фенантрилметилтрифенилфосфонийхлорида и бензальдегида. Выпавшую бесцветную смесь изомеров (дополнительное количество после разбавления спирта водой) несколько часов кипятили в ксилоле со следами иода. Кристаллизовали из гексана.

1-(4-Толлил)-2-(9-антрил)этен (VII) получен из *n*-толилметилтрифенилфосфонийбромида и 9-антраценкарбальдегида. Выпавший желтый транс-изомер кристаллизовали из гептана.

1-(4-Хлорфенил)-2-(1-пиренил)этен (VIII). Из спиртового раствора *n*-хлорбензилтрифенилфосфонийбромида и 1-пиренкарбальдегида с этилатом натрия кристаллизуется чистый транс-изомер (1 г) ярко-желтого цвета. После разбавления фильтрата водой выпадает смесь изомеров, которая изомеризуется в кипящем ксилоле с иодом в течение 30 мин. Выпавший после охлаждения осадок кристаллизовали из  $\text{CCl}_4$ . Общий выход 66%.

1-(Фенил)-2-(1-пиренил)этен (IX). Из спирта практически моментально выпадает чистый транс-изомер (1.1 г) желтого цвета, а после разбавления водой выделено еще 0.7 г смеси изомеров, которую изомеризовали в течение 1 ч и кристаллизовали из гептана.

1-(1-Нафтил)-2-(9-фенантрил)этен (X). Из спиртового раствора выпадает бесцветный транс-изомер, а водой осаждается некоторое количество смеси, которая изомеризуется в течение 1 ч. Кристаллизовали из бензола.

1-(2-Нафтил)-2-(9-антрил)этен (XI). Из спирта моментально кристаллизуется желтый осадок транс-изомера (XI), а после разбавления водой — небольшое количество смеси изомеров.

Бромирование 1-(1-нафтил)-2-(9-фенантрил)этена (X). Растворяли диарилэтен (X) в уксусной кислоте и прибавляли эквивалентное количество брома. Оставляли смесь в темном месте на 3 дня. Выпавший осадок (XII) отфильтровали, промыли эфиром. Выход 68%, т. пл. 182—183° С. Найдено %: С 63.39, 64.22; Н 3.93, 4.07.  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Br}_2$ . Вычислено %: С 63.70, Н 3.70.

1-Нафтил(9-фенантрил)ацетилен (XIII). Растворили 1 г  $\text{KOH}$  в 15 мл метанола, добавили 20 мл бензола, смесь нагрели до кипения с обратным холодильником и через холодильник прибавили порциями 2.3 г дибромида (XII). Кипятили 2 ч. После охлаждения осадок бромида калия отфильтровали, фильтрат упарили. Маслообразный остаток кристаллизовали из смеси бензола с гексаном. Получили бесцветные кри-

сталлы соединения (XIII) с т. пл. 118—119° С. Найдено %: С 94.86, 95.47; Н 5.19, 5.25. С<sub>26</sub>Н<sub>16</sub>. Вычислено %: С 95.09, Н 4.91.

9 - Фенантриметилтрифенилфосфонийхлорид. Раствор 4 г 9-хлорметилфенантрена и 5 г трифенилфосфина в 50 мл безводного ксилола кипятили в течение 10 ч. Осадок отфильтровали, промыли бензолом, для очистки кипятили с этилацетатом, фильтровали, сушили на воздухе. Получили 6 г (70%) бесцветного вещества с т. пл. 315° С (разл.). Найдено %: Сl 7.29, 7.41. С<sub>33</sub>Н<sub>26</sub>СlP. Вычислено %: Сl 7.25.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] J. P. Greets, R. H. Martin, Bull. Soc. chim. Belg., 69, 563 (1960).
- [2] R. H. Martin, J. J. Schurter, Tetrahedron, 28, 1749 (1972).
- [3] G. Drefahl, D. Lorenz, G. Schnitt, J. pr. Chem., 23, 143 (1964).
- [4] W. J. Bernstein, M. Calvin, O. Buchardt, J. Am. Chem. Soc., 94, 494 (1972).
- [5] R. S. Tewari, K. C. Gupta, Indian J. Chem., 16B, 665 (1978).
- [6] В. И. Боев, А. В. Домбровский, ЖОХ, 50, 121 (1980).
- [7] F. Hahn, J. Zimnicki, Roczn. Chem., 43, 95 (1969).
- [8] J. L. Everett, G. A. Kon, J. Chem. Soc., 1948, 1601.
- [9] G. M. Badger, J. Chem. Soc., 1941, 535.
- [10] E. Bergmann, F. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., 59, 1443 (1937).
- [11] Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Л. Л. Нагорная, ЖОХ, 1, 587 (1965).
- [12] P. S. Kendurkar, R. S. Tewari, Z. Naturforsch., 28b, 475 (1973).
- [13] M. Bourguet, Bull. Soc. chim., 41, 1443 (1927); 45, 1067 (1929).

Поступило 4 VII 1980

Житомирский педагогический институт

Журнал органической химии  
том XVII, вып. 8 (1981)

УДК 547.811 : 543.42.25

### ПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИДРОПИРАНА

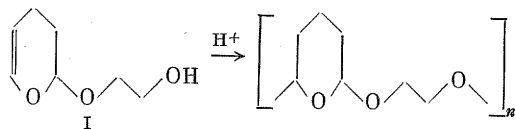
#### VI.\* РЕАКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРОПИРАНА СО СПИРТАМИ

Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Л. Н. Паршина

Взаимодействие функциональных производных 3,4-дигидропирана со спиртами и гликолями в присутствии HCl приводит к ацеталам различного строения, образующимся как за счет присоединения спиртов к двойной связи, так и за счет алкоголиза вплоть до раскрытия дигидропиранового цикла с образованием ацеталей глутарового альдегида.

Известно, что 2-алкокси-3,4-дигидропираны под влиянием кислот подвергаются алкоголизу, образуя кроме 2,6-диалкокситетрагидропиранов и тетраалкилацетали глутарового альдегида [2, 3].

Мы изучили взаимодействие 2-(2-оксипрокси)-3,4-дигидропирана (I) [4] и ряда его функциональных производных с некоторыми спиртами и гликолями в присутствии хлористого водорода. Реакция осложняется чрезвычайной чувствительностью исходного дигидропирана (I) к действию кислот, уже со следами которых он образует прозрачные высоковязкие полимеры, являющиеся, по-видимому, продуктами полиприсоединения гидроксильной группы одной молекулы дигидропирана к двойной связи другой.



\* Предыдущее сообщение см. [1].