

УДК 547.538.141:547.539

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ *para*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА РЕАКЦИЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ

В.М. Музалевский, Е.С. Баленкова, А.В. Шастин,** А.М. Магеррамов,* Н.Г. Шихалиев,* Н.В. Гурбанова,* В.Г. Ненайденко

(кафедра химии нефти и органического катализа; e-mail:nen@acylium.chem.msu.ru)

Исследована реакция каталитического олефинирования дигидразона терефталевого альдегида различными полигалогеналканами. Показано, что реакция приводит к широкому кругу производных *para*-дивинилбензола, содержащих различные функциональные группы.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, полигалогеналканы, терефталевый альдегид, соли меди, катализ, *para*-дивинилбензол.

Дивинилбензолы и диэтинилбензолы [1–8] широко используются в последнее время в качестве мономеров для синтеза электропроводящих, флуоресцирующих и других олиго- и полимерных материалов, обладающих интересными физико-химическими свойствами [9–13] (полиацетилены, полидиацетилены, полиариленэтилены). Ди- и тетрагалоген-производные [1,4-бис(2,2-дигалогенвинил)- и 1,4-бис(2-галогенвинил)-бензолы, соответственно] являются предшественниками для получения этих полезных мономеров. Так, полимеры на основе *para*-дивинилбензола широко применяются в производстве ионообменных смол, диэлектриков, сорбентов для газожидкостной хроматографии; как добавки в полиэфирные смолы в лакокрасочной промышленности, при получении каучуков (например, бутадиеновых) для уменьшения их хладотекучести.

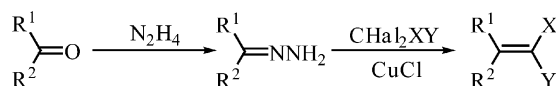
Реакция каталитического олефинирования – реакция N-незамещенных гидразонов альдегидов и кетонов с полигалогеналканами в присутствии катали-

тических количеств солей меди – позволяет получать разнообразные галогенсодержащие олефины и олефины с функциональными группами. Реакция имеет общий характер, в нее вступают гидразоны алифатических, ароматических и гетероароматических альдегидов и кетонов и широкий круг полигалогеналканов (схема 1) [14–30].

Использование дигидразона терефталевого альдегида в реакции каталитического олефинирования открывает путь к различным производным *para*-дивинилбензола, важным промежуточным органического синтеза. В качестве олефинирующих реагентов нами были выбраны различные полигалогенметаны – CBrCl₃, CBr₄, CBrF₃, этаны – CF₃CBr₃, а также производные трихлоруксусной кислоты – этилтрихлорацетат и трихлорацетонитрил.

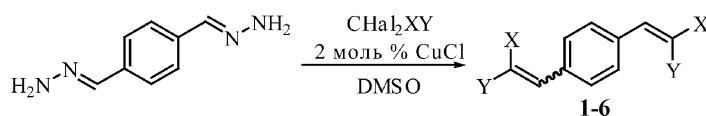
Мы нашли, что целевое превращение протекает с умеренными входами, однако за счет одностадийности этот метод позволяет эффективно получать соот-

Схема 1



*Бакинский государственный университет, химический факультет, Азербайджан, AZ1148, Баку, Азербайджан, ул. акад. З. Халилова, 23; **Учреждение Российской академии наук, Институт проблем химической физики РАН, Российская Федерация, 142432, Черноголовка Московской области.

Схема 2



ветствующие диены (схема 2). Важным обстоятельством является доступность исходных соединений, удобство в проведении реакции и выделения продуктов (таблица).

В случае несимметричных соединений **3–6** возможно образование смеси *E,E*, *E,Z* и *Z,Z* изомеров. Ранее мы показали, что реакция каталитического олефинирования обладает высокой стереоселективностью и приводит к образованию наименее пространственно затруднённых алкенов. При этом содержание минорного изомера в ряде случаев не превышало 5% [30]. В случае реакции с терефталевым диальдегидом наблюдается также преимущественное образование изомера, в котором арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель при обеих двойных связях расположены в *транс*-положении друг относительно друга. Определение конфигурации и отнесение изомеров проводилось анализом спектров ЯМР. В случае симметричных *E,E* (*Z,Z*)-изомеров молекула обладает высокой степенью симметрии, что должно

приводить к упрощению спектров ЯМР. Действительно, в спектрах ЯМР¹H преобладающих изомеров соединений **3–6** сигналы протонов ароматического ядра проявляются в виде синглета. Также одним синглетом проявляются сигналы обоих винильных протонов, кроме основного изомера соединения **3**, для которого наблюдается расщепление данного сигнала в дублет с константой 33,1 Гц за счет взаимодействия с атомами фтора, что указывает на его *E,E*-конфигурацию. В случае соединений **4–6** отнесение конфигурации основного изомера к *Z,Z* или *E,E*-типу провели сравнением значений сигналов винильных протонов с литературными данными [22, 25, 26]. В спектрах несимметричных *E,Z*-изомеров сигналы ароматических протонов проявляются в виде двух отдельных дублетов, а сигналы винильных протонов также неэквивалентны. Стоит отметить, что ни в одном случае не удалось надежно зафиксировать изомер, содержащий арильный фрагмент и наиболее стерически объёмный заместитель в *цис*-положении при обеих двойных свя-

 Синтез производных *para*-дивинилбензола реакцией каталитического олефинирования

	CHal ₂ XY	Алкен	Выход, %	Соотношение изомеров
1	CBrCl ₃		76	–
2	CBr ₄		55	–
3	CFBr ₃		52	<i>E,E</i> : <i>E,Z</i> 82 : 18
4	CF ₃ CBr ₃		17	<i>Z,Z</i> : <i>E,Z</i> 78 : 22
5	CCl ₃ CO ₂ Et		25	<i>Z,Z</i> : <i>E,Z</i> 72 : 28
6	CCl ₃ CCN		40	<i>E,E</i> : <i>E,Z</i> 52 : 48

зях. По-видимому, образование алкена, содержащего сразу две стерически затруднённые связи, термодинамически очень невыгодно.

Таким образом, олефинирование гидразона терефталевого альдегида позволило разработать простой и эффективный путь к галогензамещённым 1,4-дивинилбензолам, в том числе соответствующим фторсодержащим соединениям и функционально-замещённым производным, что открывает широкие возможности для дальнейшей функционализации этих соединений и использованию в синтезе.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker Avance 400» (рабочая частота 400 МГц) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. ТСХ-анализ* проводили на пластинках «Merck 60 F_{254} », проявление производили в подкисленном растворе KMnO_4 , в камере с парами йода и в лучах ультрафиолетовой лампы. Препаративную хроматографию проводили на колонках с силикагелем (63–200 mesh, «Merck»).

Исходный гидразон терефталевого альдегида получен по ранее описанной методике [31]. Спектры ЯМР ^1H соединений **1,2** согласуются с литературными (**1** [32], **2** [4]).

Синтез пара-дивинилбензолов 1–6 (общая методика). В колбу помещали 20 мл ДМСО, 25 ммоль соответствующего основания, 0,01 г (2 мольных %) CuCl , 25 ммоль соответствующего полигалогеналкана и в течение 2 ч небольшими порциями присыпали 0,810 г (5 ммоль) дигидразона терефталевого альдегида. Перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре 1 сут, выливали в 300 мл воды, экстрагировали дихлорметаном (3×50 мл) и сушили над сульфатом магния. Отгоняли дихлорметан в вакууме роторного испарителя, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя подходящие смеси дихлорметана и гексана (1:1) в качестве элюентов. Смеси изомеров не разделяли.

1,4-Бис-(2,2-Дихлорвинил)бензол (1). Получен реакцией с CBrCl_3 , используя концентрированный водный аммиак в качестве основания. Выход 1,023 г (76%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 77\text{--}78^\circ\text{C}$ (Лит. [32] $77\text{--}78^\circ\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 6.86 (с., 2H, C=CH), 7.57 (с., 4H, Ar).

1,4-Бис-(2,2-Дибромовинил)бензол (2). Получен реакцией с CBr_4 , используя концентрированный водный аммиак в качестве основания. Выход 1,219 г (55%), бесцветные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 97\text{--}98^\circ\text{C}$ (Лит. [4] $98\text{--}99^\circ\text{C}$). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д. (CDCl_3 ; δ , м.д.): 7.48 (с, 2H, C=CH), 7.58 (с, 4H, Ar).

1,4-Бис-(2-Бром-2-фторовинил)бензол (3). Получен реакцией с CFBr_3 , используя аммиак в качестве основания. Выход 0,844 г (52%), бесцветное твёрдое вещество. Смесь *Z,Z*- и *Z,E*-изомеров в соотношении 82:18. ИК-спектр (ν cm^{-1}): 1647 (C=C). *E,E*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 6.98 (д, $J = 33.1$, 2H, C=CH), 7.39 (с, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$). ЯМР ^{19}F (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): -67.30 (д, $J = 33.1$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 112.7 (д, $J = 5.9$, C=C–F), 128.3 (д, $J = 7.3$ Гц, (CH)Ar), 132.0 (д, $J = 1.8$ Гц, ($\text{C}_{\text{четв.}}$)Ar), 134.5 (д, $J = 332.3$, C=C–F). *E,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 6.66 (д, $J = 15.2$, 1H, C=CH), 7.41 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar), 7.50 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar). Остальные сигналы совпали с сигналами *E,E*-изомера. ЯМР ^{19}F (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): -64.71 (д, $J = 15.2$). Остальные сигналы совпали с сигналами *E,E*-изомера. ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 111.4 (д, $J = 24.5$, C=C–F), 128.5 (д, $J = 7.3$ Гц, (CH)Ar), 128.5 (д, $J = 7.3$ Гц, (CH)Ar), 128.6 (д, $J = 3.3$ Гц). Остальные сигналы совпали с сигналами *E,E*-изомера. Найдено (%): C 37.19; H 1.94. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_2$. Вычислено (%): C 37.07; H 1.87.

1,4-Бис-[2-Бром-3,3,3-трифтор-1-пропенил]бензол (4). Получен реакцией с CF_3CBr_3 , используя концентрированный водный аммиак в качестве основания. Выход 0,353 г (17%), бесцветное масло. Смесь *Z,Z*- и *Z,E*-изомеров в соотношении 78:22. *Z,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 7.64 (д, $J = 1.0$, 2H, C=CH), 7.64 (с, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 111.0 (кв, $J = 37.0$, C=C–CF₃), 120.8 (кв, $J = 271.9$ Гц, CF₃), 129.7, 133.4 (кв, $J = 5.1$, C=C–CF₃), 134.0. *E,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 7.38 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar), 7.54 (с, 1H, =CH–), 7.62 (с, 1H, =CH–), 7.77 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 111.7 (кв, $J = 38.0$, C=C–CF₃), 117.4 (кв, $J = 34.0$, C=C–CF₃), 120.4 (кв, $J = 273.7$ Гц, CF₃), 128.5 (кв, $J = 1.8$, Ar), 129.6, 129.8, 136.7 (кв, $J = 7.0$, C=C–CF₃), 140.5 (кв, $J = 2.6$, Ar). Остальные сигналы совпали с сигналами *Z,Z*-изомера. Найдено (%): C 34.12; H 1.51. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_6$. Вычислено (%): C 33.99; H 1.43.

*Хроматография в тонком слое сорбента.

1,4-Бис-(2-(Этоксикарбонил)-2-хлоровинил)-бензол (5). Получен реакцией с $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$, используя триэтиламин в качестве основания. Выход 0,425 г (25%), бесцветное вязкое масло. ИК-спектр ($\nu \text{ см}^{-1}$): 1616 (C=C), 1716 (CO_2Et). Смесь *Z,Z*- и *Z,E*-изомеров в соотношении 72:28. *Z,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 1.38 (т, $J = 7.1$, 6H, CH_3), 4.34 (кв, $J = 7.1$, 4H, CH_2), 7.87 (с, 6H, =CH-, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 14.2 (CH_3), 62.7 (CH_2), 123.5 (C=C-Cl), 130.6 (CH, Ar), 134.4 ($(\text{C}_{\text{четв.}})\text{Ar}$), 135.8 (C=C-Cl), 163.1 (CO_2Et). *E,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 1.19 (т, $J = 7.1$, 6H, CH_3), 4.21 (кв, $J = 7.1$, 4H, CH_2), 7.17 (с, 1H, =CH-), 7.34 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar), 7.80 (д, $J = 8.3$, 2H, Ar), 7.85 (с, 1H, =CH-). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 13.7 (CH_3), 62.4 (CH_2), 123.0 (C=C-Cl), 124.0 (C=C-Cl), 128.7 (CH, Ar),

130.5 (CH, Ar), 133.3 ($(\text{C}_{\text{четв.}})\text{Ar}$), 135.5 ($(\text{C}_{\text{четв.}})\text{Ar}$), 135.9 (C=C-Cl), 136.0 (C=C-Cl), 163.1 (CO_2Et). Найдено (%): C 56,12; H 4,80. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): C 55,99; H 4,70.

1,4-Бис-(2-Хлоро-2-циановинил)бензол (6). Получен реакцией с CCl_3CN , используя триэтиламин в качестве основания. Выход 40%, бесцветное твердое вещество. Получен в виде смеси *E,E*- и *Z,E*-изомеров в соотношении 52:48. *E,E*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 7.39 (с, 2H, C=CH), 7.79 (с, 4H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 102.4 (C=C-Cl), 114.7 (CN), 129.3 (CH, Ar), 130.9 ($(\text{C}_{\text{четв.}})\text{Ar}$), 143.7 (CH=C). *E,Z*-изомер: ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.; J , Hz): 6.74 (с, 1H, =CH-), 7.38 (с, 1H, =CH-), 7.68 (д, $J = 8.6$, 2H, Ar), 7.81 (д, $J = 8.6$, 2H, Ar). Найдено (%): C 57,96; H 2,47. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$. Вычислено (%): C 57,86; H 2,43.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-00897-а) и Минобрнауки России (Госконтракт П962).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bestmann H. J., Frey H. // *Liebigs Annal. Chem.* 1980. N12. P. 2061.
- Polyansky D. E., Danilov E. O., Voskresensky S. V.; Rodgers M. A. J., Neckers D. C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**. N 39. P. 13452.
- Zhao M., Kuang C., Cheng X., Yang Q. // *Tetrahedron Lett.* 2011. **52**. N 9. P. 992.
- Hwang G. T., Son H. S., Ku J. K., Kim B. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. **25**. N 37. P. 11241.
- Hwang G. T., Son G. S., Ku J. K., Kim B. H. // *Org. Lett.* 2001. **3**. N 16. P. 2469.
- Hwang G. T., Kim B. H. // *Org. Lett.* 2004. **6**. N 16. P. 2669.
- Katayama H., Nagao M., Ozawa F., Ikegami M., Arai T. // *J. Org. Chem.* 2006. **71**. N 7. P. 2699.
- Kaafarani B. R., Wex B., Wang F., Catanescu O., Chien L. C., Neckers D. C. // *J. Org. Chem.* 2003. **68**. N 13. P. 5377.
- Ni B.-B., Yan Q., Ma Y., Zhao D. // *Coordination Chem. Rev.* 2010. **254**. P. 954.
- West K., Wang C., Batsanov A. S., Bryce M. R. // *Org. Biomol. Chem.* 2008. N 6. P. 1934.
- Liu J., Lam J. W. Y., Tang B. Z. // *Chem. Rev.* 2009. **109**. P. 5799.
- Bunz U. H. F. // *Chem. Rev.* 2000. **100**. P. 1605.
- Thomas III S. W., Joly G. D., Swager T. M. // *Chem. Rev.* 2007. **107**. P. 1339.
- Шастин А. В., Коротченко В. Н., Ненайденко В. Г., Баленкова Е. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 11. С. 2210 [Russ. Chem. Bull. 1999. **48**. N 11. P. 2184 (Engl. Transl.)].
- Shastin A. V., Korotchenko V. N., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *Tetrahedron.* 2000. **56**. N 35. P. 6557.
- Ненайденко В. Г., Шастин А. В., Коротченко В. Н., Баленкова Е. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 6. С. 1003 [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2001. **50**. N 6. P. 1047].
- Коротченко В. Н., Шастин А. В., Ненайденко В. Г., Баленкова Е. С. // *ЖОрХ.* 2003. **39**. № 4. С. 562 [Russ. J. Org. Chem. 2003. **39**. N 4. P. 527 (Engl. Transl.)].
- Korotchenko V. N., Shastin A. V., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2002. **1**. N 7. P. 883.
- Shastin A. V., Korotchenko V. N., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *Synthesis.* 2001. N 14. P. 2081.
- Korotchenko V. N., Shastin A. V., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *Org. Biomol. Chem.* 2003. **1**. N 11. P. 1906.
- Шастин А. В., Коротченко В. Н., Варсеев Г. Н., Ненайденко В. Г., Баленкова Е. С. // *ЖОрХ.* 2003. **39**. № 3. С. 433 [Russ. J. Org. Chem. 2003. **39**. N 3. P. 403 (Engl. Transl.)].
- Korotchenko V. N., Shastin A. V., Nenajdenko V. G., Balenkova E. S. // *Tetrahedron.* 2001. **57**. N 35. P. 7519.
- Nenajdenko V. G., Shastin A. V., Korotchenko V. N., Varseev G. N., Balenkova E. S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. N 2. P. 302.
- Nenajdenko V. G., Varseev G. N., Korotchenko V. N., Shastin A. V., Balenkova E. S. // *J. Fluorine Chem.* 2003. **124**. P. 115.
- Nenajdenko V. G., Lenkova O. N., Shastin A. V., Balenkova E. S. // *Synthesis.* 2004. N 4. P. 573.
- Ненайденко В. Г., Шастин А. В., Голубинский И. В., Ленкова О. Н., Баленкова Е. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 1. С. 218 [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2004. **53**. N 1. P. 228].
- Ненайденко В. Г., Коротченко В. Н., Шастин А. В., Тюрин Д. А., Баленкова Е. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 8. С. 1740 [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2003. **52**. N 8. P. 1835].
- Ненайденко В. Г., Коротченко В. Н., Шастин А. В., Баленкова Е. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 5. С. 991 [Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2004. **53**. N 5. P. 1034].
- Nenajdenko V. G., Reznichenko A. L., Lenkova O. N., Shastin A. V., Balenkova E. S. // *Synthesis.* 2005. N 4. P. 605.
- Shastin A. V., Muzalevsky V. M., Balenkova E. S., Nenajdenko V. G. // *Mendeleev Comm.* 2006. N 3. P. 179.
- Hinman R. L. // *J. Org. Chem.* 1960. **25**. P. 1775.
- Щепин В. В., Русских Н. Ю., Десятков Д. А. // *ЖОрХ.* 1993. **29**. № 11. С. 2316.

SYNTHESIS OF *para*-DIVINYLBENZENE DERIVATIVES BY CATALYTIC OLEFINATION REACTION

V.M. Muzalevskiy, E.S. Balenkova, A.V. Shastin, A.M. Magerramov, N.G. Shihaliev, N.V. Gurbanova, V.G. Nenajdenko

(Division of Petroleum and Organic Catalysis)

Catalytic olefination reaction of hydrazone of terephthalic aldehyde by different polyhalogenalkanes was investigated. It was shown, that the reaction led to a wide range of *para*-divinylbenzene derivatives, bearing various functional groups.

Key words: *catalytic olefination reaction, polyhalogenalkanes, terephthalic aldehyde, copper salts, catalysis, para-divinylbenzene.*

Сведения об авторах: Музалевский Василий Михайлович – ст. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Баленкова Елизавета Сергеевна – вед. науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ, докт. хим. наук (nen@acylium.chem.msu.ru); Шастин Алексей Владимирович – ст. науч. сотр. Института проблем химической физики РАН, докт. хим. наук (shastin@icp.ac.ru); Маггеррамов Абель Мамедали оглу – академик, Бакинский государственный университет, химический факультет (rector@bsu.az); Шихалиев Намик Гурбет оглы – науч. сотр. химического факультета Бакинского государственного университета, канд. хим. наук (namiq155@yahoo.com); Гурбанова Нурана Вагифовна – аспирант химического факультета Бакинского государственного университета; Ненайденко Валентин Георгиевич – профессор кафедры химии нефти и органического катализа МГУ, докт. хим. наук (nen@acylium.chem.msu.ru).