

Dielsove—Alderove reakcie alkylyklopentadiénov s dienofilmi akrylového typu (I) Reakcie s akroleínom

E. HOLBOVÁ, J. HRIVŇÁK

*Chemický ústav Univerzity Komenského,
Bratislava*

Dielsovou—Alderovou reakciou sa syntetizovali alkylbicykloheptén-karbaldehydy. Na základe vyhodnotenia retenčných časov sa aduktom pripadila *exo*-konfigurácia a *endo*-konfigurácia. Plynovou chromatografiou sa sledovala tiež termická stabilita 1-etylyklopentadiénu a izomérskej zmesi etylyklopentadiénu.

Práca je pokračovaním systematického štúdia štruktúry bicyklických zlúčenín [1] vo vzťahu k biologickej aktivite v pesticídnej oblasti. †

Je známe, že vinylacetát po kondenzácii s 1,5,5-trimetylyklopentadiénom dáva v 90 % výťažku adukt [2], ktorý je zmesou metylesteru kyseliny 1,7,7-trimetyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-5-karboxylovej a metylesteru kyseliny 1,7,7-trimetyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-6-karboxylovej s *endo*-polohou acetoxylovej skupiny [3].

Experimentálna časť

Syntetická časť

Alkylyklopentadiény sa pripravili dvoma známymi spôsobmi. Prvým [4] vzniká čistý 1-derivát, druhým [5] izomérsna zmes predovšetkým 1-derivátu a 2-derivátu so značnou prevahou 1-derivátu. Vzhľadom na to, že sa prvým spôsobom (A) nepodarilo pripraviť všetky uvedené alkylyklopentadiény (tab. 1) v potrebnom množstve, použil sa na prípravu niektorých z nich druhý spôsob (B).

Dielsove—Alderove reakcie

Do zmesi 0,2 mólu čerstvo pripraveného alkylyklopentadiénu v 60 ml éteru, ktorá je v trojhrdlovej 250 ml banke s miešadlom, spätným chladičom a prikvapávacím lievikom, pomaly sa pridá 0,2 mólu stabilizovaného akroleínu, načo sa zmes zahrieva za miešania pod refluxom ešte jednu hodinu a nechá sa pri izbovej teplote 24 hodín. Po oddestilovaní éteru zostane v banke hlavne adukt, ktorý destiláciou za vákuua dáva bezfarebnú kvapalinu sirupovitej konzistencie intenzívneho zápachu.

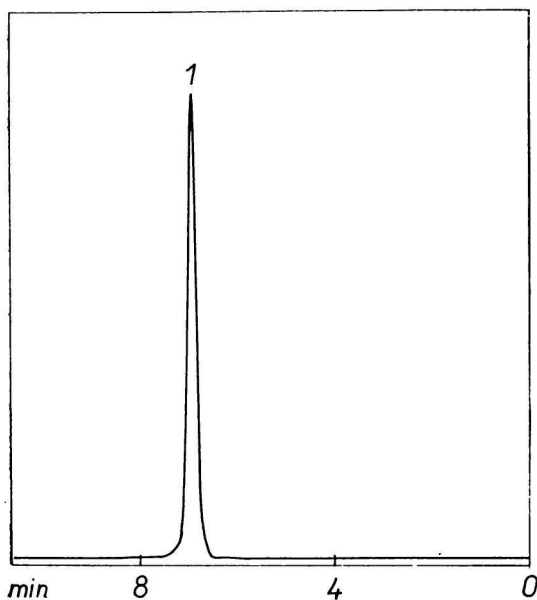
Všetky adukty sa pripravili uvedeným postupom. Údaje sú v tab. 1.

Analytická časť

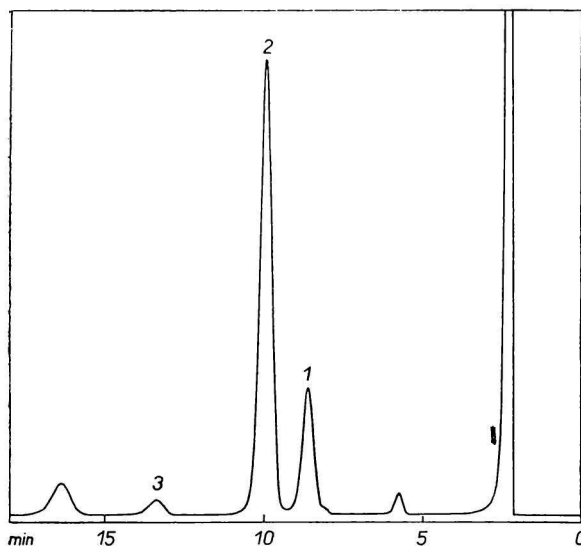
Na analýzu etylyklopentadiénu, pripraveného spôsobom A a B, ako aj jeho aduktov s akroleínom sa okrem elementárnej analýzy použila i plynová chromatografia. Chroma-

Tabuľka 1
 Syntetizované adukty alkyklyklopentadiénov

Číslo	Alkyklyklopentadién	Sumárny vzorec	M	Elementárna analýza		Výťažok %	Teplota varu °C/torr	n_D^{25}	Spôsob prípravy
				vypočítané zistené					
				% C	% H				
1	CH ₃	C ₉ H ₁₂ O	136,18	79,37 79,12	8,87 8,58	92	61—3/12	1,4840	A
2	C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22	79,96 79,74	9,39 9,21	80	44—6/0,7	1,4760	A
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₆ O	164,23	80,44 80,42	9,81 9,73	90	95—101/10	1,4790	B
4	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₁₁ H ₁₆ O	164,23	80,44 79,87	9,81 9,87	92	92—5/10	1,4804	B
5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₁₈ O	178,27	80,84 81,12	10,17 10,20	95	111—4/10	1,4791	B
6	<i>sek.</i> -C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₁₈ O	178,27	80,84 80,38	10,17 10,17	87	110—5/12	1,4800	B
7	<i>terc.</i> -C ₄ H ₉	C ₁₂ H ₁₈ O	178,27	80,84 80,98	10,17 9,87	89	75—7/2,2	1,4851	A
8	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₁₃ H ₂₀ O	192,19	81,20 81,36	10,48 10,43	82	128—31/15	1,4771	B
9	allyl	C ₁₁ H ₁₄ O	162,23	81,43 81,82	8,69 8,62	95	51—6/0,13	1,4947	A



Obr. 1. Chromatogram etylklyklopentadiénu, pripraveného spôsobom A.
 1. 1-etylklyklopentadién.



Obr. 2. Chromatogram etylcyclopentadiénu, pripraveného spôsobom B.

1. 2-etylcyclopentadién;
2. 1-etylcyclopentadién;
3. 5-etylcyclopentadién.

togramy etylcyclopentadiénu sa získali na prístroji Perkin—Elmer model F 11 za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Látky sa analyzovali na kolóne o dĺžke 2 m a vnútornom priemere 2 mm. Kolóna sa plnila nosičom Gas Chrom P o zrnitosti 0,125—0,149 mm, impregnovaným 10 % β,β' -oxydipropionitrilu. Pracovalo sa pri teplote kolóny 40 °C a teplote vstrekovacieho priestoru 70 °C. Plynové chromatogramy etylcyclopentadiénov sú na obr. 1 a 2. Izoméry sa identifikovali podľa [6].

Termická stabilita etylcyclopentadiénu, pripraveného spôsobom A a B, študovala sa na základe zmeny teploty vstrekovacieho priestoru plynového chromatografu. Výsledky uvádzame v tab. 2 a 3.

Adukt 1-etylcyclopentadiénu s akroleínom sa analyzoval na kolóne plnenej 7 % polyetylénglykoljantaránom na Chromosorbe W o zrnitosti 0,16—0,20 mm pri teplote kolóny 100 °C a teplote vstrekovacieho priestoru 110 °C. Chromatogram je znázornený na obr. 3.

Tabuľka 2

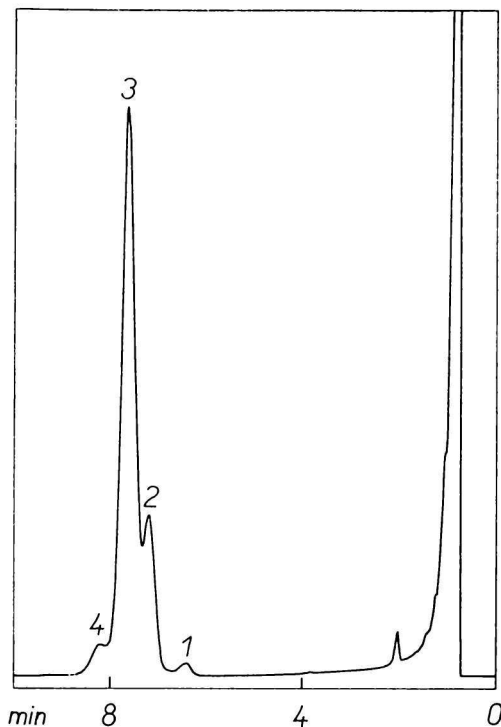
Termická stabilita etylcyclopentadiénu, pripraveného spôsobom A

t °C	1-etyl %	2-etyl %	5-etyl %
40	100	0,00	0,00
80	99,81	0,10	0,09
120	99,46	0,45	0,09
140	96,32	3,48	0,10
160	52,72	47,20	0,08
180	40,89	59,03	0,08
200	32,67	67,24	0,09

Tabuľka 3

Termická stabilita etylcyclopentadiénu, pripraveného spôsobom B

t °C	1-etyl %	2-etyl %	5-etyl %
40	74,70	20,70	4,60
100	75,05	21,30	3,65
200	45,94	53,22	0,84



Obr. 3. Chromatogram aduktu 1-etylcyklopentadiénu s akroleínom.

1. *exo*-1-etyl-2-bicyklo-[2,2,1]heptén-6-karbaldehyd;
 2. *exo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]-heptén-5-karbaldehyd; 3. *endo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-6-karbaldehyd; 4. *endo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-5-karbaldehyd.

Výsledky a diskusia

Chromatografická analýza etylcyklopentadiénu, pripraveného spôsobom *A* (obr. 1), ukazuje, že ide o čistý 1-etylcyklopentadién. Na chromatograme etylcyklopentadiénu, pripraveného spôsobom *B* (obr. 2), vidieť viacej elučných vln, z ktorých sa identifikovali tri. V reakčnej zmesi, pripravenej spôsobom *B*, je 74,70 % 1-etylcyklopentadiénu, 20,70 % 2-etylcyklopentadiénu a 4,60 % 5-etylcyklopentadiénu. Termickou analýzou stability etylcyklopentadiénu, pripraveného spôsobom *A* a *B*, sa zistilo, že zvolené teplotné podmienky Dielsovej—Alderovej reakcie nemohli ovplyvniť stabilitu východiskových izomérov.

Dielsove—Alderove reakcie pripravených alkylcyklopentadiénov s akroleínom prebiehajú vo vysokých výťažkoch. Chromatogram reakčnej zmesi 1-etylcyklopentadiénu s akroleínom (obr. 3) ukazuje, že hlavný produkt reakcie sa skladá zo štyroch izomérov. Podľa uvedených poznatkov [2, 3] možno aj pri tomto adukte očakávať izoméry s polohou substituentov 1,2 a 1,3. Naviac sa predpokladá, že okrem *endo*-konfigurácie aldehydickej skupiny (podstatná časť) má adukt aj *exo*-konfiguráciu. Na základe známych retenčných časov *exo*-izomérov a *endo*-izomérov acetylbicyklohepténu [7], ako aj

známych retenčných časov *orto*-izomérov a *meta*-izomérov substituovaného cyklohexénu [8] možno látke, ktorej na obr. 3 zodpovedá elučná vlna 1, priradiť konfiguráciu *exo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-6-karbaldehydu, látke, ktorej zodpovedá elučná vlna 2, konfiguráciu *exo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-5-karbaldehydu, látke, ktorej zodpovedá elučná vlna 3, konfiguráciu *endo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-6-karbaldehydu a látke, ktorej zodpovedá elučná vlna 4, konfiguráciu *endo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-5-karbaldehydu. Podľa tohto priradenia najväčšie množstvo izoméru v adukte predstavuje *endo*-1-etyl-2-bicyklo[2,2,1]heptén-6-karbaldehyd.

Ďakujeme Ing. E. Greipelovej za vykonanie elementárnych analýz.

РЕАКЦИИ ДИЛЬСА—АЛЬДЕРА АЛКИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ
С ДИЕНОФИЛАМИ АКРИЛОВОГО ТИПА (I)
РЕАКЦИИ С АКРОЛЕИНОМ

Е. Гольбова, Я. Гривняк

Химический институт Университета им. Коменского,
Братислава

Реакцией Дильса—Альдера были получены алкилдициклопентен-карбальдегиды. На основе расчета времени задержки соединениям приписываются *экзо*- и *эндо*-конфигурации. Газовой хроматографией изучалась также термическая устойчивость 1-этилциклопентадиена и изомерной смеси этилциклопентадиена.

Перевела Т. Диллингерова

DIELS—ALDER REACTIONS OF ALKYL CYCLOPENTADIENES
WITH ACRYLIC TYPE DIENOPHILS (I)
REACTIONS WITH ACROLEIN

E. Holbová, J. Hrivňák

Department of Chemistry, Komenský University,
Bratislava

Alkylbicycloheptenecarbaldehydes were synthesized by Diels—Alder reaction. The *exo*- and *endo*-configuration was attributed to the adducts based upon the evaluation of the retention time. The thermic stability of 1-ethylcyclopentadiene and the isomeric mixture of ethylcyclopentadiene was examined by gas chromatography.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Sutoris V., Furdík M., *Chem. zvesti* **21**, 329 (1967).
2. Alder K., Windemuth E., *Ann.* **543**, 41 (1939).
3. Alder K., Rickert H. F., *Ann.* **543**, 1 (1939).
4. Riemschneider R., *Z. Naturforsch.* **18b**, 644 (1963).
5. Alder K., Ache H. J., *Ber.* **95**, 503 (1962).
6. Csicsery S. M., *J. Org. Chem.* **25**, 518 (1960).

7. László P., Schleyer P. R., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2709 (1963).
8. Korver O., Kwa T. L., Boelhouwer C., *Tetrahedron* **22**, 3305 (1966).

Do redakcie došlo 16. 4. 1968
V revidovanej podobe 2. 9. 1968

Adresa autorov:

RNDr. Elena Holbová, Ing. Ján Hrivňák, CSc., Chemický ústav Univerzity Komenského, Bratislava, Šmeralova 2.