

6. 6 г соединения (II) в 20 мл метанола гидрировали в присутствии 0.5 г 5 %-ного Pd/C до прекращения поглощения водорода (~10 ч). После обработки получили амин (III), выход 2.8 г (46 %), т. пл. 137 °С.

Общая методика получения оснований Шиффа (IVa—з) и амина (III). 0.015 моля амина (III) и 0.015 моля соответствующего альдегида в 30 мл этанола кипятили 5 ч, отогнали спирт до половины объема и оставили на ночь. Выпавшее кристаллическое основание Шиффа отфильтровали и перекристаллизовали из спирта. Константы и спектральные данные полученных соединений (IVa—з) приведены в табл. 1 и 2.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Потапов В. М., Демьянович В. М., Волкова Н. Н.* — ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 10, с. 2129—2133.
- [2] *Доколина Е. В., Бужнев А. С., Звонкова Е. Н., Евстигнеева Р. П.* — Биоорг. хим., 1981, т. 7, № 2, с. 277—279.
- [3] *Козлова Г. С., Кибалова Н. Ю.* — Хим.-фарм. ж., 1975, т. 9, № 8, с. 30—32.
- [4] *Вдовина Р. Г., Карпова А. В., Чаман Е. С.* — ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 5, с. 1007—1012.
- [5] *Рогожин С. В., Даванков В. А., Жучкова Л. Я.* — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 2, с. 459—461.
- [6] *Шаринова С. Х., Зайцев В. П.* — Хим.-фарм. ж., 1986, № 7, с. 858—862.
- [7] *Войтенко А. Д., Кастрон Я. А., Алексеева Л. Н.* — Изв. АН ЛатвССР, 1968, с. 75—80; РЖХим., 1969, 17Ж 489.
- [8] *Mitscher L. A., Kautz F., La Pidus J. B.* — Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 1957—1963.
- [9] *Mitscher L. A., Howison P. W., La Pidus J. B., Sokoloski T. D.* — J. Med. Chem., 1973, vol. 16, N 2, p. 93—97.
- [10] *Красовицкий М. П., Болотин Б. М.* Органические люминофоры. М.: Химия, 1984, с. 334.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова

Поступило 30 I 1986

УДК 547.512+547.345

Журнал органической химии,
том XXIII, вып. 3 (1987)

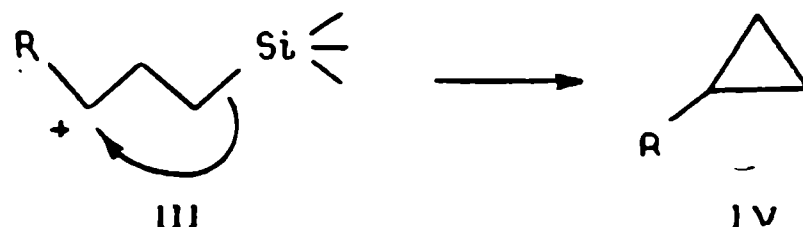
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ (ЦИКЛОПРОПИЛМЕТИЛ)ЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА

*А. В. Тараканова, С. В. Баранова, Т. И. Пехк,
О. Б. Догадин, Н. С. Зефирова*

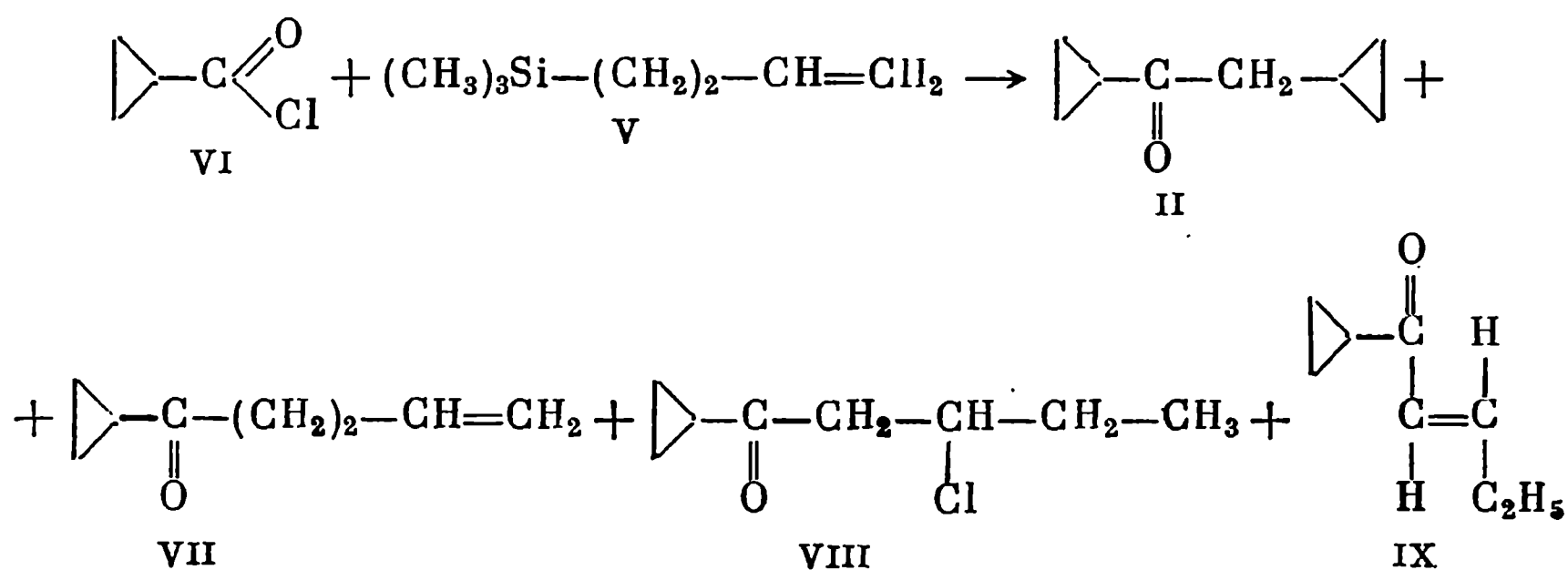
Описан препаративный синтез (циклопропилметил)циклопропилкетона, на основе которого получены дициклопропилацетилен и (по реакции Виттига) серия циклопропилзамещенных олефинов.

Несмотря на то что синтезу производных циклопропана посвящена обширная литература, многие типы функциональных производных этого ряда остаются труднодоступными. Это в значительной мере относится к винильным и этинильным производным циклопропана. В то же время именно эти производные представляют несомненный интерес как с препаративной, так и с теоретической точек зрения, особенно учитывая проблему сопряжения трехчленного цикла с этими ненасыщенными группировками [1]. Ранее мы описали несколько примеров синтеза соединений этого типа [2-5], включая одну из родоначальных структур — дициклопропилацетилен (I). В настоящей работе мы описываем другой подход как к синтезу соединения (I), так и некоторых непредельных производных, содержащих трехчленный цикл, на основе (циклопропилметил)циклопропилкетона (II).

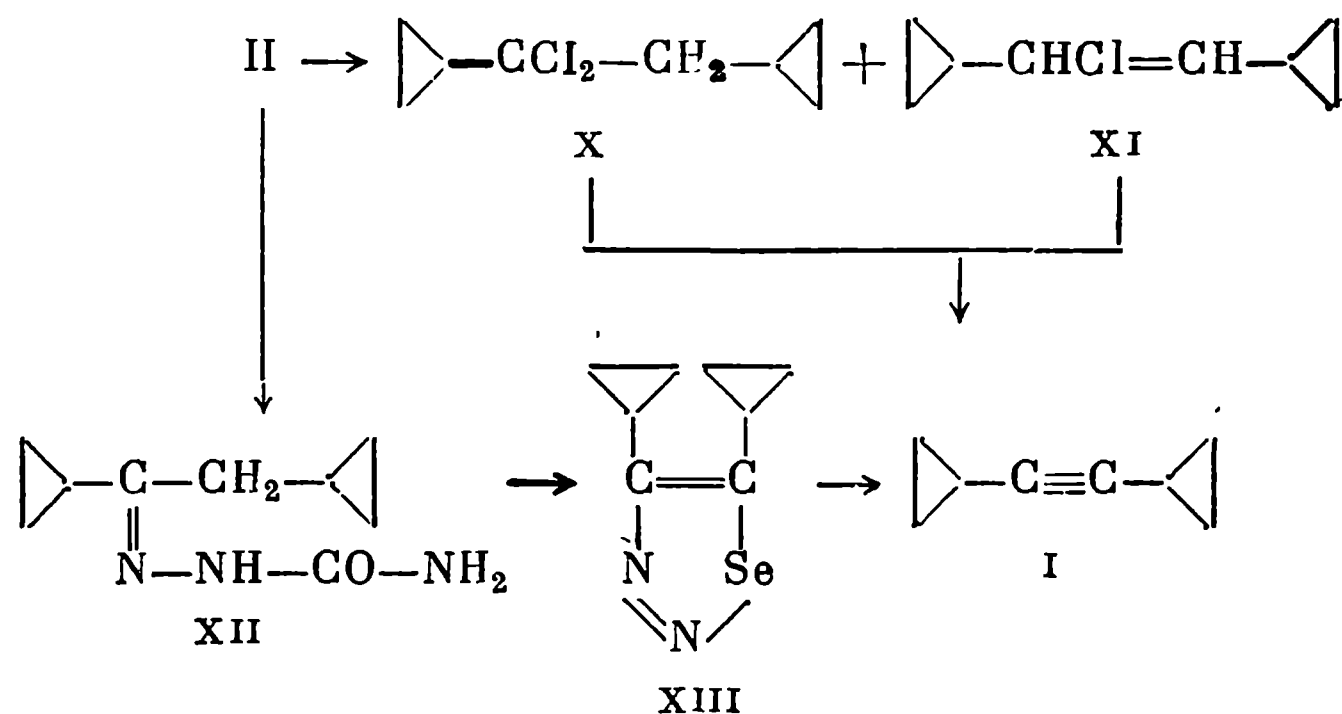
Кетон (II) был ранее получен несколькими способами [6-8], однако все они не являются препаративными. Поэтому мы предприняли попытку разработать удобный метод получения кетона (II). В последнее время в литературе найден новый принцип образования трехчленного цикла по схеме (III → IV) за счет генерации карбокатионного центра в β-положении к триалкилсилильной или триалкилстаннильной группе [9]. Варианты этого метода связаны с конкретными модификациями генерации системы типа (III). В частности, реакция Кондакова—Крапивина (взаимодействие хлорангидридов кислот с олефинами в присутствии кислот Льюиса) с бутенилтриметилсианом (V) укладывается в вышеприведенную схему (III → IV) и может рассматриваться как препаративный метод синтеза кетонов циклопропанового ряда [10].



Мы детально изучили реакцию силана (V) с хлорангидридом циклопропанкарбоновой кислоты (VI) в присутствии четыреххлористого титана. При этом было зафиксировано образование четырех продуктов: кетона (II), кетона (VII), хлоркетона (VIII) и транс-кетона (IX). Оптимизация этой реакции показала, что при использовании эквимольного соотношения реагентов и катализатора, проведении реакции при -80°C и осторожном разложении смеси водой (температура не должна превышать -10°C) реакционная смесь состоит только из двух кетонов (II) и (VII) (6 : 1), из которой целевой кетон (II) легко выделяется ректификацией, и его выход составляет 75 % (степень чистоты $\sim 95\%$).



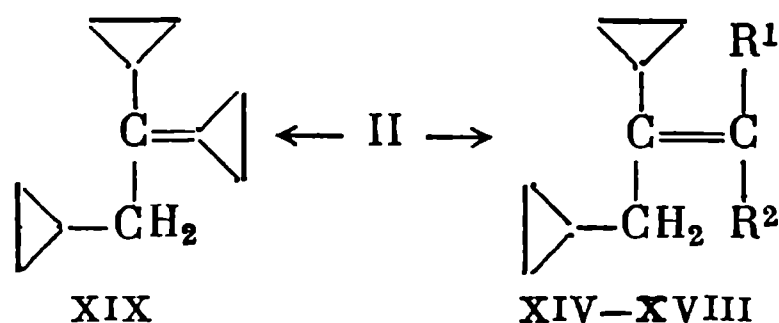
Успешное осуществление препаративного синтеза кетона (II) позволило нам разработать ряд синтезов непредельных соединений на его основе и прежде всего дициклопропилацетилен (I). Были использованы два варианта превращения кетона (II): через соответствующий дихлорид с последующим дегидрогалогенированием и через промежуточное образование селенадиазола [11].



Обработка кетона (II) пятихлористым фосфором дает смесь дихлорида (X) и неопределенного хлорида (XI). Полученная смесь хлоридов вводилась в реакцию дегидрохлорирования без разделения, в результате этого процесса был получен дициклопропилацетилен (I) с выходом 44 %, считая на исходный кетон (II).

Другой путь заключался в превращении кетона (II) в семикарбазон (XII) и далее окислением двуокисью селена в диоксане [11] в селенадiazол (XIII). Разложение селенадiazола (XIII) бутиллитием при -78°C дало дициклопропилацетилен с выходом 62 %.

Далее из кетона (II) по реакции Виттига была получена серия непредельных углеводородов (XIV—XIX). Реакция приводила к смеси *E*- и *Z*-изомеров (XV, XVI) и (XVII, XVIII) соответственно. Строение полученных углеводородов установлено методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и масс-спектрометрии. Отнесение конфигураций *E*- и *Z*-изомеров проводили на основании сильнополюсного сдвига углерода CH_2 группы в α -положении к двойной связи (см. таблицу).



XIV, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; XV, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; XVI, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$; XVII, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH} = \text{CH}_2$; XVIII, $\text{R}^1 = \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$.

Таким образом, нами осуществлен препаративный синтез кетона (II) и показано, что последний может быть полезным полупродуктом в синтезе непредельных соединений, содержащих циклопропановые заместители.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C сняты на импульсном спектрометре WH-90 при частоте 22.6 МГц; химические сдвиги атомов углерода измерены относительно ТМС и приведены в шкале δ , м. д. Спектры ПМР сняты на приборе Tesla BS-467 при частоте 60 МГц; химические сдвиги растворов веществ в четыреххлористом углероде измерены с внутренним стандартом (ГМДС и бензол). ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10, масс-спектры — на приборе Finnigan MAT-112S, газ-носитель — гелий, температура источника 220°C , энергия ионизации 80 эВ, колонка $50\,000 \times 0.25$ мм, OV-101.

ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, газ-носитель — гелий, колонка 2000×3 мм, 15 % SE-30 на носителе Chromaton NA-W, а также на приборе Цвет-1 с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — азот, колонки $50\,000 \times 0.15$ мм (сквалан) и $50\,000 \times 0.25$ мм (полиэтиленгликоль-2000).

Циклопропанкарбоновая кислота была синтезирована по методике [12], хлорангидрид циклопропанкарбоновой кислоты (VI) — по методике [13]. 3-Бутенилтриметилсилан (V) синтезирован либо двухстадийным [14, 15], либо трехстадийным [16, 17] способом. Поскольку первая и третья стадии последнего синтеза существенно улучшены, в настоящей работе приведено их описание.

3 - Б у т е н - 1 - о л. К смеси 53.5 г магния, 60 г параформа в 200 мл абсолютного эфира при равномерном кипении прибавили 242 г свежеперегнанного бромистого аллила в 1300 мл абсолютного эфира. Для полного растворения магния добавили еще 20 г бромистого аллила, кипятили смесь 6 ч, охладили и разложили 500 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Осадок отделили от органического слоя, растворили в разбавленной соляной кислоте и экстрагировали эфиром. Объединенные органический слой и экстракты промыли водой, раствором соды, водой и высушили суль-

Химические сдвиги ядер ^{13}C исследованных соединений (δ, м. д. от ТМС)

№ соедине- ния	Структурная формула	C^1, C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9	C^{10}	C^{11}
II		10.0	19.4	209.7	48.1	5.9	4.0	4.0	—	—	—
VII		10.0	19.8	209.1	42.0	27.5	136.8	114.5	—	—	—
VIII		10.8	21.0	206.8	51.3	59.0	31.4	10.9	—	—	—
IX		10.5	18.4	198.6	147.5	130.0	25.6	12.4	—	—	—
XIV		5.8	16.3	150.6	41.0	9.7	4.7	4.7	106.2	—	—

Продолжение

№ соединения	Структурная формула	C ¹ , C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰	C ¹¹
XIX		4.6 4.7	15.1	128.5	39.9	9.7	1.4	1.4	112.6	1.8	0
XV		4.8	16.9	140.4	34.9	10.0	4.4	4.4	116.1	12.7	—
XVI		4.3	11.4	138.5	38.3	9.5	4.2	4.2	119.7	12.8	—
XVII		5.3	16.6	143.3	34.8	9.9	3.9	3.9	122.3	132.3	113.6

фатом натрия. Отогнали растворитель и при перегонке остатка получили 103.6 г (72 %) 3-бутен-1-ола, т. кип. 110—112 °С, n_D^{20} 1.4210 [16].

3 - Б у т е н и л т р и м е т и л с и л а н (V). К 7.2 г магния в 100 мл абсолютного ТГФ при перемешивании прибавили раствор 40 г 1-бром-3-бутена в 50 мл абсолютного ТГФ. Для полного растворения магния прибавили еще 8 г бромида, охладили и прибавили 32.5 г триметилхлорсилана, предварительно выдержанного при барботировании тока аргона в течение 0.5 ч и перегнанного над гидридом кальция. Перемешивали смесь 6 ч при 20 °С, кипятили 4 ч, разлагали 10 %-ным раствором серной кислоты. После обычной обработки и перегонки получили 22.3 г (61 %) силана (V), т. кип. 112—113 °С, n_D^{20} 1.4135 [14, 15].

(Ц и к л о п р о п и л м е т и л) ц и к л о п р о п и л к е т о н (II). К раствору 10.6 г хлорангидрида циклопропанкарбоновой кислоты (VI) в 30 мл CH_2Cl_2 прибавили 19.3 г четыреххлористого титана в 20 мл CH_2Cl_2 и при -78°C прибавили 13 г силана (V) в 20 мл CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали при этой температуре 3 ч, разлагали водой так, чтобы температура не превышала -10°C , экстрагировали эфиром, промыли водой, раствором бикарбоната, водой и высушили сульфатом магния. Получили смесь кетон (II) и (VII) в соотношении 6 : 1 (ГЖХ). Перегонка на колонке (15 т. т.) дала 9.3 г (74 %) кетона (II), т. кип. 70—71 °С (11 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.4604, чистота около 95 % (ГЖХ). ПМР и ИК спектры идентичны приведенным в литературе [6, 8]. Химические сдвиги ядер углерода приведены в таблице. При проведении реакции при более высокой температуре (-35°C — -30°C) или при разложении водой при температуре выше 0°C образовалась смесь четырех соединений: кетона (II), 1-циклопропил-4-пентен-1-она (VII), 3-хлор-1-циклопропил-1-пентанона (VIII) и транс-1-циклопропил-2-пентен-1-она (IX). Структура неописанных соединений была установлена на основании спектральных данных.

Д и ц и к л о п р о п и л а ц е т и л е н (I). а. К суспензии 7.3 г пятихлористого фосфора, очищенного по данным [18], в 30 мл четыреххлористого углерода при температуре -5°C — 0°C медленно прибавили 4 г кетона (II), перемешивали при этой же температуре 1.5 ч и затем разложили ледяной водой. После экстракции эфиром и обычной обработки получили 3.9 г смеси хлоридов (X) и (XI) в соотношении $\sim 6 : 1$ (ГЖХ), т. кип. 78—93 °С (20 мм рт. ст.), M 179 (X), M 142.5 (XI) (масс-спектрометрически). Спектр ПМР (δ , м. д.): 0.1—0.85 м (10H), 2.2 д (2H), 5.65 т (1H). Появление триплета δ 5.65 м. д. можно объяснить наложением двух дуплетов цис- и транс-изомеров хлорида (XI).

К суспензии 4.9 г трет.-бутилата калия в 12 мл диметилсульфоксида прибавили раствор 3.6 г смеси хлоридов (X+XI), полученной в предыдущем опыте, в 2 мл ДМСО и перемешивали 4 ч. Смесь разложили водой, экстрагировали эфиром и после стандартной обработки получили 1.4 г [44 %, считая на кетон (II)] дициклопропилацетилена, т. кип. 149—150 °С. Строение соединения (I) подтверждено идентичностью его спектральных данных [7] и времени удерживания (ГЖХ) с эталоном.

б. Семикарбазон (XII) кетона (II) получен по методике [11], выход 52 %, т. пл. 114—115 °С [8].

К раствору 1.9 г семикарбазона (XII) в 80 мл безводного диоксана при перемешивании прибавили насыщенный раствор 1.7 г двуокиси селена в воде. Смесь перемешивали при 20 °С 24 ч, отфильтровали, упарили в вакууме и экстрагировали эфиром. После обычной обработки и очистки с помощью тонкослойной хроматографии (силикагель, бензол) получили 1.5 г (67 %) 4,5-дициклопропил-1,2,3-селенадиазола (XIII), M 213 (масс-спектрометрически). ИК спектр (см^{-1}): 2980/2850, 1615, 1740, 1380, 1290. Спектр ПМР (δ , м. д.): 0.6—1.0 м (8H), 1.0—1.3 м (2H).

В раствор 1.6 г селенадиазола (XIII) в 25 мл абсолютного тетрагидрофурана при -78°C в токе аргона при перемешивании медленно ввели 3.5 мл 2.3 н. раствора бутиллития в пентане так, чтобы температура смеси не поднималась выше -65°C . По окончании выделения азота добавили

8 мл метанола и нагревали до 0 °С, разложили водой и после обычной обработки получили 0.49 г (62 %) соединения (I).

Реакцию Виттига для кетона (II) с алкилиденфосфоранами проводили с использованием в качестве основания бис(триметилсилил)амида натрия. Ниже приведен типичный пример реакции.

2,3 - Д и ц и к л о п р о п и л - 1 - п р о п е н (XIV). К суспензии 51.8 г метилтрифенилфосфонийбромид в 100 мл абсолютного эфира в токе аргона при интенсивном перемешивании прибавили 175 мл 1.0 н. раствора бис(триметилсилил)амида натрия в абсолютном эфире (получен по методике [19]). Смесь перемешивали 2 ч, прибавили 16 г кетона (II), перемешивали при кипячении еще 5 ч (контроль методом ГЖХ) и разложили водой. После экстракции пентаном и обычной обработки получили 12 г (76 %) углеводорода (XIV), т. кип. 50—51 °С (30 мм рт. ст.). Масс-спектр, *m/e* (относительная интенсивность, %): 122 (18) [*M*]⁺, 107 (17), 93 (32), 79 (100), 67 (24).

Аналогично получены: (1,2 - д и ц и к л о п р о п и л э т и л и д е н) - ц и к л о п р о п а н (XIX), выход 72 %, т. кип. 70—71 °С (25 мм рт. ст.), масс-спектр, *m/e* (относительная интенсивность, %): 148 (16) [*M*]⁺, 133 (2), 120 (52), 105 (100), 91 (100), 79 (100); 1,2 - д и ц и к л о п р о п и л - 2 - б у т е н, смесь *E*- и *Z*-изомеров (XV, XVI) в соотношении ~2 : 1 (ПМР), выход 67 %, т. кип. 59—60 °С (18 мм рт. ст.), масс-спектр, *m/e* (относительная интенсивность, %): 136 (12) [*M*]⁺, 121 (5), 107 (14), 93 (46), 79 (56); 4,5 - д и ц и к л о п р о п и л - 1,3 - п е н т а д и е н, смесь *E*- и *Z*-изомеров (XVII, XVIII) в соотношении ~4 : 1, выход 20 %, т. кип. 62—64 °С (17 мм рт. ст.), масс-спектр, *m/e*: 148 [*M*]⁺.

Л и т е р а т у р а

- [1] *De Meijere A.* — *Angew. Chem.*, 1979, Bd 91, N 11, S. 867—884.
- [2] *Зефилов Н. С., Будыка М. И., Кузнецова Т. С., Козьмин А. С.* — *ЖОрХ*, 1978, т. 14, вып. 9, с. 2007.
- [3] *Зефилов Н. С., Кузнецова Т. С., Будыка М. И., Козьмин А. С., Аверина Н. В., Яровой С. С.* — *ЖОрХ*, 1979, т. 15, вып. 8, с. 1779—1780.
- [4] *Казимирчик И. В., Лукин К. А., Бебих Г. Ф., Зефилов Н. С.* — *ЖОрХ*, 1983, т. 19, вып. 12, с. 2523—2527.
- [5] *Зефилов Н. С., Кожушков С. И., Кузнецова Т. С., Глейтер Р., Эккерт-Макшич М.* — *ЖОрХ*, 1986, т. 22, вып. 1, с. 110—121.
- [6] *Hanack M., Ensslin H. M.* — *Lieb. Ann.*, 1966, Bd 697, S. 100—110.
- [7] *Köbrich G., Merkel D., Thiem K.-W.* — *Chem. Ber.*, 1972, Bd 105, N 5, S. 1683—1693.
- [8] *Newman M. S., Gromelski S. J.* — *J. Org. Chem.*, 1972, vol. 37, N 21, p. 3220—3224.
- [9] *Fleming I., Urch C. J.* — *J. Organometal. Chem.*, 1985, vol. 285, p. 173—191.
- [10] *Sakurai H., Imai T., Hosomi A.* — *Tetrahedron Lett.*, 1977, N 46, p. 4045—4048.
- [11] *Petersen H., Meier H.* — *Chem. Ber.*, 1980, Bd 113, N 7, S. 2383—2397.
- [12] *Jeffery G. H., Vogel A. I.* — *J. Chem. Soc.*, 1948, N 11, p. 1804—1809.
- [13] *Smith L. I., Rogier E. R.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, N 8, p. 4047—4049.
- [14] *Петров А. Д., Нухишин Г. И.* — *Изв. АН СССР. ОХН*, 1952, № 6, с. 1128—1130.
- [15] *Hauser C. R., Hance C. R.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, vol. 74, N 20, p. 5091—5096.
- [16] *House H. O., Liang W. C., Weeks P. D.* — *J. Org. Chem.*, 1974, vol. 39, N 21, p. 3102—3107.
- [17] *Perklev T.* — *Svensk Kem. Tidskr.*, 1953, vol. 65, N 10, p. 216—219; *РЖХим.*, 1954, 28813.
- [18] Синт. орг. преп., М.: ИЛ, 1949, сб. 2, с. 548.
- [19] *Baily R. E., West R.* — *J. Organometal. Chem.*, 1965, vol. 4, N 6, p. 430—439.

Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова
Институт
химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР
Таллин

Поступило 8 I 1986