

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1'13

О СУЩЕСТВОВАНИИ ГЕМ-ДИЛИТИОЦИКЛОПРОПАНОВ
В ФЕРРОЦЕНОВОМ РЯДУВ.Н.Постнов, Н.Н.Мелешонкова, Е.И.Климова, Д.П.Крутько,
И.Г.Болесов, Г.М.Мартинес

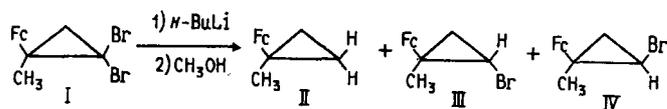
(кафедра органической химии)

Изучено взаимодействие 2,2-дибromo-1-метил-1-ферроценилциклопропана с бутиллитием при низкой температуре. Установлено, что наряду с 2-литие-2-бromo-1-метил-1-ферроценилциклопропаном образуется 2,2-дилитие-1-метил-1-ферроценилциклопропан. Строение промежуточных и конечных продуктов реакции подтверждено ПМР-спектрами высокого разрешения.

Еще в 1976 г. Шлейер и Попл с сотрудниками [1] предсказывали высокую стабильность гем-дилитиевого производного циклопропана. Хотя синтезировать его пока не удалось, тетраметильный аналог получен [2] реакцией пиролиза 1-литие-2,2,3,3-тетраметилциклопропана. Известен фенильный аналог гем-дилитиевого производного циклопропана [3].

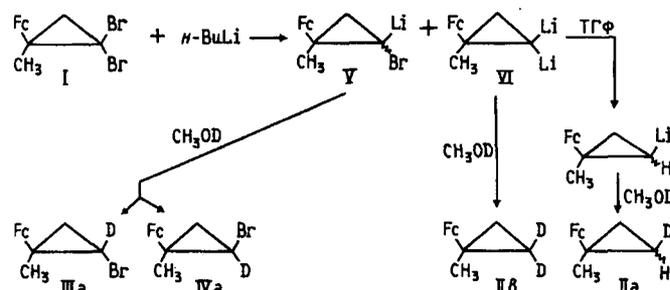
Сами условия получения гем-дилитиевого циклопропана свидетельствуют о его высокой стабильности, хотя реально в синтетической практике это утверждение еще никем не подтверждено. До сих пор методы получения гем-дилитиевых производных, в том числе и циклопропановых, весьма ограничены. Реакцию диспропорционирования монолитиевых соединений не часто удавалось применить [4–7]. Металлирование СН-кислот использовано несколько шире, однако этот метод требует наличия определенных стабилизирующих групп [8–11]. Для синтеза 1,1-дилитиециклопропанов этот путь оказался практически неприменимым. В результате исследований металлирования органических гем-дигалогенидов обнаружены довольно нестабильные монолитиевые производные (карбеноиды >CXL1) [12, 13]. Наконец совсем недавно японские авторы [14] сообщили о получении 1,1-дилитие-2,2-дифенилциклопропана из соответствующего гем-дибромидов. Изучая возможные пути выхода к циклопропанам ферроценового ряда [15], мы исследовали реакцию 2,2-дибromo-1-метил-1-ферроценилциклопропана (I) с *n*-BuLi при низкой температуре (-90°). В отличие от известного направления реагирования гем-дигалогенциклопропанов ароматического и алифатического рядов с BuLi, когда протолизом промежуточно образующихся α-галогензамещенных литийорганических производных циклопропана получают моногалогензамещенные циклопропана, дибромциклопропан ферроценового ряда (I) в выбранных нами условиях повел себя иначе. После обычной обработки продуктов металлирования 2,2-дибromo-1-м-

тил-1-ферроценилциклопропана спиртом были выделены 1-метил-1-ферроценилциклопропан (II) и два изомерных 2-бromo-1-метил-1-ферроценилциклопропан (III) и (IV). Никаких других производных, в том числе непрореагировавшего исходного дибромидов (I) найдено не было.



Fc-ферроценил

Образование монобромидов (III) и (IV) естественно (нам удалось выделить каждый изомер в индивидуальном виде), а получение продукта полного замещения атомов брома на водород (II) - свидетельство образования дилитиевого дианиона (VI). Для того, чтобы подтвердить образование гем-дилитиециклопропана (VI), смесь литийорганических продуктов была подвергнута дейтеролитию (CH₃OD). Методом препаративной ТСХ на SiO₂ были выделены соответствующие дейтериевые аналоги (IIIa) и (IVa), а также смесь моно- и дидейтериевых аналогов (II) ((IIa) и (IIб) соответственно).

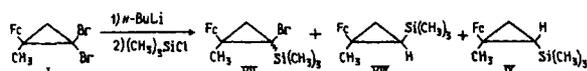


Строение продуктов установлено по данным спектров ПМР высокого разрешения (табл.1). Из

Данные спектра ПМР (л, м.д.)

Вещество	C ₅ H ₅	C ₅ H ₄	CH ₂	CH	CH ₃	Si(CH ₃) ₃
II	4.15с(5H)	4.03м(2H) 4.00м(2H)	0.69(2H) 0.66(2H)	—	1.38с(3H)	—
III	4.10с(5H)	4.20 – 3.80 м(4H)	1.25м(1H) 1.16м(1H)	3.50м(1H)	1.53с(3H)	—
IV	4.16с(5H)	4.07м(1H) 4.06м(1H) 4.01м(1H) 3.94м(1H)	1.41(1H) <i>J</i> = 6.3 Гц <i>J</i> = 7.8 Гц 1.07(1H) <i>J</i> = 6.3 Гц <i>J</i> = 4.9 Гц	3.10(1H) <i>J</i> = 4.9 Гц <i>J</i> = 7.8 Гц	1.57с(3H)	—
IIIa	4.19с(5H)	4.25м(1H) 4.17м(1H) 4.15м(1H) 4.06м(1H)	1.29д(1H) 1.18д(1H) <i>J</i> = 6.6 Гц	—	1.53с(1H)	—
IVa	4.16с(5H)	4.07м(1H) 4.06м(1H) 4.01м(1H) 3.94м(1H)	1.41д(1H) 1.08д(1H) <i>J</i> = 6.4 Гц	—	1.57с(3H)	—
VII	4.13с(5H)	4.17 – 3.94м(4H)	0.68 ш.д.(1H)	—	1.35с(3H)	0.065с(9H)
VIII	4.12с(5H)	4.00м(3H) 3.94м(1H)	0.65 ш.д.(1H) 0.95 к(1H) <i>J</i> = 3.6 Гц <i>J</i> = 10.4 Гц 0.65 к(1H) <i>J</i> = 3.6 Гц <i>J</i> = 8.0 Гц	–0.07 к(1H) <i>J</i> = 8.0 Гц <i>J</i> = 10.4 Гц	1.38с(3H)	0.060с(9H)
IX	4.14с(5H)	4.06м(2H) 3.96 м (1H) 3.83м(1H)	0.83к(1H) <i>J</i> = 4.0 Гц <i>J</i> = 7.8 Гц 0.78к(1H) <i>J</i> = 4.0 Гц <i>J</i> = 10.4 Гц	–0.19 к(1H) <i>J</i> = 10.4 Гц <i>J</i> = 7.8 Гц	1.51с(3H)	–0.27с(9H)

сравнения соотношений значений интегральной интенсивности сигналов протонов метильной и метиленовой групп в спектре ПМР (II) (3:4) и в спектре ПМР смеси (IIa) и (IIб) (3:2,6) следует, что содержание дидейтерированного ферроценилциклопропана в смеси с монодейтерированным составляет около 40%. Высокое содержание продукта (IIa) в смеси, вероятно, связано с возможностью отрыва протона от растворителя сильноосновным дианионом (VI) уже при -90° . Дополнительным доказательством существования дилитиевого дианиона (VI) является реакция продуктов металлирования (I) с триметилхлорсиланом. При взаимодействии последнего со смесью литийорганических соединений (V) и (VI) нами выделены три триметилсилилзамещенных циклопропана (VII-IX). Образование изомерных продуктов (VIII) и (IX) по нашему мнению можно объяснить только исходя из предположения о реализации гемдилитиоциклопропана (VI). Отсутствие среди продуктов реакции дисилилированного ферроценилциклопропана, по-видимому, связано со стерическими факторами.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР регистрировались на приборе "Varian VXR-400", внутренний стандарт TMC, растворитель CDCl₃. Данные спектров ПМР приведены в табл. 1, данные элементных анализов - в табл. 2.

Металлирование 2,2-дибromo-1-метил-1-ферроценилциклопропана(I)

а) К раствору 0,4 г (1 ммоль) (I) в смеси ТГФ - эфир (5:1) при -90° прибавляли 3 мл 1N раствора *n*-BuLi (3 ммоль) в гексане.

Смесь перемешивали при этой температуре в течение 30 мин и добавляли 1 мл CH₃OH. Реакционную смесь перемешивали до принятия комнатной температуры и обрабатывали водой. Затем продукты проэкстрагировали эфиром.

Эфирный раствор промывали водой, высушивали над MgSO₄ и отгоняли растворитель. Остаток поделили в тонком слое *Silpearl* в смеси петролейный эфир - бензол (6:1). Бензолом с адсорбента элюировали 0,059 г (25%) (II) (*R_f* = 0,8; оранжевое масло); 0,09 г (30%) (III) (*R_f* = 0,6; масло) и 0,08 г (26 %) (IV) (*R_f* = 0,5; масло).

б) Аналогичным образом проводили металлизирование (I) и разлагали реакционную смесь CH_3OD . Выделение продуктов реакции проводили аналогично. В результате была выделена смесь продуктов (II), (IIa) и (IIб), которая проанализирована спектром ПМР, а также смесь (IIIa) и (IVa), из которой в результате повторного разделения в тонком слое *Silpearl* выделены в чистом виде (IIIa) и (IVa).

Таблица 2

Данные элементных анализов

Вещество	Найдено, %				Вычислено, %			
	C	H	Fe	Br	C	H	Fe	Br
II	69.93	6.89	23.01	—	70.11	6.72	23.16	—
III	52.91	5.01	17.52	24.81	52.76	4.74	17.43	25.07
IV	52.83	4.92	17.61	24.90	52.76	4.74	17.43	25.07
VII	52.05	5.76	—	20.81	52.24	5.93	14.21	20.44
VIII	65.60	7.71	—	—	65.45	7.75	17.80	—
IX	65.81	7.90	—	—	65.45	7.75	17.80	—

Взаимодействие триметилхлорсилана с (V) и (VI)

К раствору (V) и (VI), полученному из 0,4 г (1 ммоль) (I) и 6 мл 1N раствора *n*-BuLi (6 ммоль) при -90° прибавляли 1 мл триметилхлорсилана. Смесь перемешивали до принятия комнатной температуры, затем дополнительно в течение 2 ч и разлагали водой. Продукты экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали водой до нейтральной

реакции, а растворитель отгоняли в вакууме. Остаток поделили в тонком слое *Silpearl* в смеси петролейный эфир - бензол (6:1). Получено 0,039 (10%) (VII) ($R_f = 0,4$; оранжевое масло неустойчивое на воздухе); 0,1 (32%) (VIII) ($R_f = 0,55$; масло) 0,08 (27%) (IX) ($R_f = 0,68$; масло).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collins J.B., Dill J.D., Jemmis E.D. // J. Am. Chem. Soc. 1976. **98**. P. 5419.
2. Kawa H., Manley B.C., Lagow R.J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 5313.
3. Appleguist D.E., Saurborn T.G. // J. Org. Chem. 1972. **37**. P. 1676.
4. Shimp L.A., Morrison J.A., Gurak J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1981. **103**. P. 595.
5. Kawa H., Manley B.C., Lagow R.J. // Polyhedron. 1988. **7**. P. 2023.
6. Zigler K., Nagel K., Patheiger M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1955. **282**. P. 345.
7. Krohmer P., Goubeau J. // Chem. Ber. 1971. **104**. P. 1347.
8. Gornowicz G.A., West R. // J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**. P. 1714.
9. Kaiser E.M., Solter L.E., Schwarz R.A., Beard R.D., Hauser C.R. // J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**. P. 4237.
10. Seebach D., Lehr F. // Angew. Chem. 1976. **88**. P. 540.
11. West R., Carney P.A., Minco I.S. // J. Am. Chem. Soc. 1965. **87**. P. 3788.
12. Harada T., Katsuhira T., Hattori K., Oku A. // J. Org. Chem. 1993. **58**. P. 2958.
13. Леонова Т.В., Шатино И.О., Раннева Ю.И. и др. // ЖОрХ. 1997. **13**. P. 300.
14. Oku A., Ose Y., Kamada T., Yoshida T. // Chem. Lett. 1993. **104**. P. 573.
15. Постнов В.Н., Климова Е.И., Мелешонкова Н.Н., Болесов И.Г. // ДАН России. 1994. **339**. С. 79.

Поступила в редакцию 11. 06. 96