

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.512+539.143.43

СИНТЕЗ 1-ИЗОПРОПЕНИЛ-1- α -СТИРИЛЦИКЛОПРОПАНА

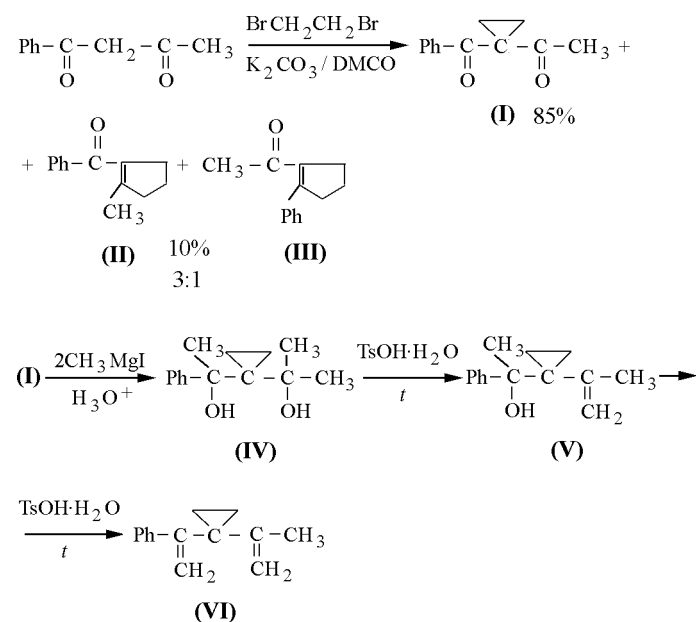
Н. Б. Казеннова, Д. П. Крутько

(кафедра органической химии)

Разработан улучшенный метод циклопропанирования бензоилацетона. Взаимодействием 1-ацетил-1-бензоилциклопропана последовательно с 2 экв. CH_3MgI и термоллизом тозилата соответствующего диола получен неописанный ранее в литературе 1-изопропенил-1- α -стирилциклопропан. Структура всех полученных соединений доказана методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Незатухающий интерес исследователей к химии винилзамещенных циклопропанов объясняется высокой реакционной способностью последних в различных типах превращений, обусловленных s-p-сопряжением циклопропанового и винильного фрагментов молекулы. Расширение возможностей синтеза классических типов органических соединений является в настоящее время одним из главных направлений развития современной органической химии.

Нами впервые был осуществлен синтез, и методом ЯМР ^1H и ^{13}C доказано строение некоторых 1,1-дизамещенных циклопропанов (IV, V, VI) (схема).



Указанные вещества были получены циклопропанированием бензоилацетона с последующим метилированием diketона (I) и дегидратацией образующегося 1,3-диола (IV).

1-Ацетил-1-бензоилциклопропан (I) был синтезирован по усовершенствованной методике [1, 2]. Внесенные изменения позволили не только увеличить выход целевого вещества с 50 до 85%, но и существенно упростить весь процесс выделения продукта. Побочным продуктом в

этой реакции является смесь изомерных 4,5-дигидрофуранов II и III в соотношении 3:1, образующихся в результате термической перегруппировки diketона [1]. Отделение вещества I от смеси соединений II и III осуществляли с помощью вакуумной перегонки. Изомеры II и III в индивидуальном виде ни перегонкой, ни хроматографически на силикагеле разделить не удалось. Доказательство их строения и определение их количества в реакционной массе проводили с помощью метода ЯМР ^1H и ^{13}C .

Для получения целевого вещества (1-изопропенил-1-(α -стирилциклопропана (VI)) использован термоллиз тозилата соответствующего 1,3-диола (IV), синтезированного присоединением 2 экв. CH_3MgI к 1-бензоил-1-ацетилциклопропану (I) (см. схему).

Термоллиз протекает ступенчато, через образование карбинола 1-(1-фенил-1-гидроксиэтил)-1-изопропенилциклопропана (V), который далее дегидратируется, превращаясь в соответствующий диен (VI).

Образование промежуточного карбинола (V), а не изомерного ему 1-(α -стирил)-1-(1-гидрокси-1-метилэтил)-циклопропана, объясняется, очевидно, большей устойчивостью соответствующего карбокатиона, сопряженного с фенильным заместителем.

Разделение соединений V и VI осуществлялось хроматографически на силикагеле в системах петр. эфир; петр. эфир: диэтиловый эфир = 10:1.

Соединения V и VI – бесцветные масла, соединение IV – бесцветные кристаллы. Строение всех полученных соединений было установлено методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Следует отметить некоторые спектральные особенности соединений IV–VI. Наличие двух разных геминальных заместителей в циклопропановом кольце во всех этих соединениях приводит к неэквивалентности протонов по разные стороны плоскости трехчленного цикла. При этом в диене VI сохраняется плоскость симметрии, перпендикулярная циклопропановому кольцу, вследствие чего в спектре ЯМР ^{13}C наблюдается один сигнал ($d = 13,22$ м.д.) метиленовых углеродов кольца с характерной прямой КССВ $^1J_{\text{CH}} = 162$ Гц. В случае же спиртов IV и V наличие хирального центра на атоме углерода, связанного с фенильным заместителем, приводит к появлению диастереотопии и, соответственно, к неэквивалентности всех

атомов углерода и четырех циклопропановых протонов в этих соединениях.

Экспериментальная часть

1-Ацетил-1-бензоилциклопропан (I). К суспензии 21 мл (0,25 моль) 1,2-дибромэтана, 55 г (0,4 моль) прокаленного поташа и 100 мл ДМСО при перемешивании небольшими порциями прибавляют 16,2 г (0,1 моль) бензоилацетона. Смесь перемешивают в течение 15 ч, осадок отфильтровывают, а фильтрат перегоняют в вакууме, собирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 110\text{--}115$ град/3 мм; $n_D^{20} = 1,5475$, выход 16,2 г (85%). Лит. данные [1] $T_{\text{кип}} = 108\text{--}110$ град/3,5 мм; $n_D^{20} = 1,5485$.

ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,89 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H, орто-аром.); 7,55 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H, пара-аром.); 7,44 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H, мета-аром.); 2,02 (с, 3H, CH_3); 1,56 (м, 2H, HCH-HCH); 1,47 (м, 2H, HCH-HCH).

Параметры спектра близки к литературным [3], измеренным в CCl_4 .

Смесь 2-метил-3-бензоил-4,5-дигидрофурана (II) и 2-фенил-3-ацетил-4,5-дигидрофурана (III) имеет $T_{\text{кип}} = 120\text{--}130$ град/3 мм; $n_D^{20} = 1,5780$.

Соединение (II). ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,55–7,35 (м, 5H, аром); 4,41 (т, $J = 9,6$ Гц, 2H, OCH_2); 2,83 (тк, $J_1 = 7,6$ Гц, $J_2 = 1,2$ Гц, 2H, OCH_2CH_2); 1,58 (т, $J = 1,2$ Гц, 3H, CH_3).

ЯМР спектр ^{13}C : (CDCl_3 , δ , м.д.): 192,15 (PhC=O); 168,89 ($=\text{C-O}$); 140,34 (unco-аром); 130,24 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, пара-аром); 127,55 ($^1J_{\text{CH}} = 162$ Гц, мета-аром); 127,05 ($^1J_{\text{CH}} = 162$ Гц, орто-аром); 112,02 (C=C-O); 69,78 ($^1J_{\text{CH}} = 150$ Гц, OCH_2); 30,63 ($^1J_{\text{CH}} = 135$ Гц, OCH_2CH_2); 14,68 ($^1J_{\text{CH}} = 129$ Гц, CH_3).

Соединение (III). ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,55–7,35 (м, 5H, аром); 4,50 (т, $J = 9,6$ Гц, 2H, OCH_2); 3,09 (т, $J = 9,6$ Гц, 2H, OCH_2CH_2); 1,93 (с, 3H, CH_3).

ЯМР спектр ^{13}C : (CDCl_3 , δ , м.д.): 193,55 ($\text{CH}_3\text{-C=O}$); 165,96 ($=\text{C-O}$); 130,24 (unco-аром); 129,86 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, пара-аром); 128,52 ($^1J_{\text{CH}} = 161$ Гц, орто-аром); 127,55 ($^1J_{\text{CH}} = 162$ Гц, мета-аром); 114,10 (C=C-O); 69,78 ($^1J_{\text{CH}} = 150$ Гц, OCH_2); 31,02 ($^1J_{\text{CH}} = 135$ Гц, OCH_2CH_2); 28,25 ($^1J_{\text{CH}} = 127$ Гц, CH_3).

1-(1-гидроксиизопропил)-1-(1-гидрокси-1-фенилэтил)циклопропан (IV). К раствору метилмагнийбромида (0,1 моль) в абс. диэтиловом эфире прикапывают раствор 1-ацетил-1-бензоилциклопропана (0,044 моль; 8,23 г) в абс. диэтиловом эфире при 78 К. Образовавшийся желтый раствор перемешивают в течение 0,5 ч и разлагают насыщенным водным раствором NH_4Cl . Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром и сушат Na_2SO_4 . Эфирные вытяжки объединяют. Эфир отгоняют, а масло закристаллизовывают, добавляя при охлаждении смесь петролейного эфира и эфира = 1:1. Бесцветные кристаллы. $T_{\text{пл}} = 110^\circ$.

ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,54 (м, 2H, орто-аром); 7,29 (м, 2H, мета-аром); 7,19 (м, 1H, пара-

аром); 3,4 (шир, 2H, OH); 1,35 (с, 3H, CH_3); 1,06 (с, 3H, CH_3); 0,84 (с, 3H, CH_3); 0,81 (м, 2H, HCH-HCH); 0,66 (м, 2H, HCH-HCH);

ЯМР спектр ^{13}C : (CDCl_3 , δ , м.д.): 149,74 (unco-аром); 127,79 (мета-аром); 126,38 (пара-аром); 125,65 (орто-аром); 77,80 (C-OH); 75,76 (C-OH); 33,37 ($(\text{CH}_2)_2\text{C}$); 30,47 (CH_3); 29,90 (CH_3); 29,56 (CH_3); 10,37 (CH_2); 6,34 (CH_2).

1-Изопропенил-1-(1-гидрокси-1-фенилэтил)циклопропан (V). К раствору 9,24 г (0,042 моль) соединения (IV) в 100 мл абс. толуола добавляют 1,9 г (0,01 моль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты и кипятят в течение 1 ч. Затем толуол отгоняют в вакууме, а светло-желтое масло хроматографируют на силикагеле. Соединение V элюируют смесью петролейный эфир:эфир = 10:1. Бесцветное масло.

1-Изопропенил-1- α -стирилциклопропана (VI) элюируют петролейным эфиром. Бесцветное масло.

Соединение V. ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,47 (м, 2H, орто-аром); 7,30 (м, 2H, мета-аром); 7,23 (м, 1H, пара-аром); 4,91 (м, 2H, $=\text{CH}_2$); 2,21 (шир, 1H, OH); 1,53 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C(OH)}$); 1,35 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C=CH}_2$); 0,99 (м, 1H, HCH-HCH); 0,91 (м, 1H, HCH-HCH); 0,63 (м, 1H, HCH-HCH); 0,50 (м, 1H, HCH-HCH).

ЯМР спектр ^{13}C : (CDCl_3 , δ , м.д.): 147,49, 147,10 (unco-аром., C=CH_2); 127,50 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, мета-аром); 126,55 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, пара-аром); 125,81 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, орто-аром); 117,40 ($^1J_{\text{CH}} = 156$ Гц, $=\text{CH}_2$); 74,48 (C-OH); 36,56 ($(\text{CH}_2)_2\text{C}$); 26,82 ($^1J_{\text{CH}} = 127$ Гц, $\text{CH}_3\text{C(OH)}$); 22,64 ($^1J_{\text{CH}} = 126$ Гц, $\text{CH}_3\text{C=CH}_2$); 10,32 ($^1J_{\text{CH}} = 161$ Гц, CH_2CH_2); 9,45 ($^1J_{\text{CH}} = 161$ Гц, CH_2CH_2).

Соединение VI. ЯМР спектр ^1H : (CDCl_3 , δ , м.д.): 7,58 (м, 2H, орто-аром); 7,31 (м, 2H, мета-аром); 7,25 (м, 1H, пара-аром); 5,54 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H, PhC=HCH); 5,24 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H, PhC=HCH); 4,83 (м, 1H, $\text{CH}_3\text{C=HCH}$); 4,77 (м, 1H, $\text{CH}_3\text{C=HCH}$); 1,69 (ушир. с, 3H, CH_3); 1,04 (м, 2H, HCH-HCH); 0,94 (м, 2H, HCH-HCH);

ЯМР спектр ^{13}C : (CDCl_3 , δ , м.д.): 149,76, 146,93 (PhC=CH_2 , $\text{CH}_3\text{C=CH}_2$); 140,23 (unco-аром.); 127,85 ($^1J_{\text{CH}} = 159$ Гц, мета-аром); 127,31 ($^1J_{\text{CH}} = 160$ Гц, пара-аром); 126,84 ($^1J_{\text{CH}} = 159$ Гц, орто-аром); 114,24 ($^1J_{\text{CH}} = 157$ Гц, PhC=CH_2); 110,86 ($^1J_{\text{CH}} = 156$ Гц, $\text{CH}_3\text{C=CH}_2$); 31,50 ($(\text{CH}_2)_2\text{C}$); 20,83 ($^1J_{\text{CH}} = 126$ Гц, CH_3); 13,22 ($^1J_{\text{CH}} = 162$ Гц, $(\text{CH}_2)_2\text{C}$).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре «Varian VXR-400» (400 и 100 МГц соответственно). Химические сдвиги измерены относительно ТМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зефиоров Н.С., Кузнецова Т.С. Кожушков С.И., Сурмина Л.С., Рацупкина З.А. // ЖорХ. 1983. 19. С. 541.
2. Кожушков С.И. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1982.
3. Ichinawa K., Iton O., Kawamura T., Fujiwara M. // J. Org. Chem. 1966. 31. P. 447.