

УДК 542.957 + 547.254.1

ХИМИЯ

М. А. ЗЕМЛЯНИЧЕНКО, Н. И. ШЕВЕРДИНА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ КАЛЬЦИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Реакция замены водорода на металл, широко используемая для получения металлоорганических соединений I группы, для кальцийорганических соединений исследована очень мало. Получены ацетиленидкальций добавлением раствора металлического кальция в жидком аммиаке к аммиачному раствору ацетилена (¹), и дициклопентадиенилкальций (²) действием циклопентадиена на стружки металлического кальция в ТГФ.

Металлирование непосредственно кальцийорганическими соединениями изучено лишь на отдельных примерах. При взаимодействии дибензофурана с эфирным раствором иодистого фенолкальция (кипение 24 часа) (³) после карбонизации была выделена с выходом 3,7% дибензофуран-4-карбоновая кислота. При металлизации дибензотиофена в аналогичных условиях получена дибензотиофен-3-карбоновая кислота с низким выходом (⁴, ⁵). Анизол реагирует с иодистым фенолкальцием в ТГФ при комнатной температуре и после карбонизации реакционной смеси было получено 16% *o*-метоксифенилкарбоновой кислоты (⁶). После металлирования тиофена иодистым метилкальцием при -30° авторам удалось выделить после карбонизации с 21% выходом тиофен-2-карбоновую кислоту (⁶).

Мы показали, что металлирование углеводов иодистым фенолкальцием или его раствором идет с малым выходом, в то же время если использовать комплекс иодистого фенолкальция с ТМЭДА или ДАБЦО (⁷, ⁸) выход продуктов металлирования увеличивается. Так нам удалось довольно легко металлировать некоторые углеводороды ароматического и гетероциклического ряда.

Одновременно мы показали, что металлирование флуорена, индена раствором дифенилкальция в ТГФ (⁹) проходит легче, чем комплексом иодистого фенолкальция, и выход продуктов металлирования почти количественный.

Металлирование углеводов комплексами иодистого фенолкальция. При кипячении смеси флуорена (0,02 мол.) и комплекса иодистого фенолкальция с ДАБЦО (0,03 мол.) в смеси ТГФ и эфира (1 : 3) в течение 9 час. после карбонизации получено 33% от теории флуорен-9-карбоновой кислоты с т. пл. 218° , что соответствует литературным данным.

При металлизации флуорена в аналогичных условиях при комнатной температуре в течение 110 час. получен выход флуорен-9-карбоновой кислоты 41%. Если реакцию проводить при комнатной температуре в растворе ТГФ в течение 110 час. выход составляет всего 14,5%. Металлирование флуорена в ТГФ при температуре кипения без добавления эфира приводит к получению флуорен-4-карбоновой кислоты с выходом 11,5%, т. пл. $174-178^\circ$, что соответствует литературным данным. Металлирование флуорена комплексом иодистого фенолкальция с ТМЭДА дает выход 34% от теории.

При металлизации индена комплексом иодистого фенолкальция с ДАБЦО в растворе ТГФ (кипение 7 час.) после карбонизации была выделена инден-1-карбоновая кислота с выходом 53%, т. пл. 154° , что соответствует литературным данным.

Металлирование пентафторбензола в смеси эфира с ТГФ при температуре -20° в течение 5 час. дало 22,1% пентафторбензойной кислоты. При металлировании трифенилметана (смесь эфира с ТГФ 5 : 1, комнатная температура, 24 часа) выход трифенилуксусной кислоты 14,5%.

Аналогичная реакция, проведенная с тиофеном (24 часа, комнатная температура) привела к образованию лишь 10% от теории тиофен-2-карбоновой кислоты. Если реакцию проводили при -50° в течение 5 час., то было получено лишь 5,4% тиофен-2-карбоновой кислоты.

Металлирование углеводов раствором дифенилкальция. Если к раствору дифенилкальция в ТГФ прибавить флуорен в эквимолекулярном соотношении, то при стоянии при комнатной температуре в течение 36 час. выпадает кристаллический осадок, который после отсасывания, промывания гексаном и сушки в вакууме, является комплексом бис-(9-флуорен)-кальция с двумя молекулами ТГФ. Полученный комплекс представляет собой оранжево-желтое вещество с т. пл. $152-154^{\circ}$, слабо растворим в ТГФ, эфире, бензоле, нерастворим в гексане. На воздухе обугливается. По анализу на кальций и по выделенному после гидролиза флуорену вещество соответствует формуле $(C_{13}H_9)_2Ca \cdot 2TGF$. Выход 69% от теории. Карбонизация полученной реакционной смеси дает выход флуорен-9-карбоновой кислоты 95% от теории.

При аналогично проведенной реакции металлирования индена в растворе ТГФ при комнатной температуре продолжительность реакции 40 час., после карбонизации получен выход инден-1-карбоновой кислоты 92% от теории.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
11 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. H. Vaughn, J. P. Danehy, Proc. Indiana Acad. Sci., 44, 144 (1934).
² E. O. Fischer, G. Stölzle, Ber., 94, 2187 (1961). ³ H. Gilman, R. H. Kirby et al., Rec. trav. chim. Pays-Bas, 55, 79 (1936). ⁴ H. Gilman, A. Jacoby, H. Pascevit, J. Org. Chem., 3, 120 (1938). ⁵ H. Gilman, A. Jacoby, J. Org. Chem., 3, 108 (1938). ⁶ D. Bruce-Smith, A. C. Scinner, J. Chem. Soc., 1963, 577.
⁷ К. А. Кочешков, Н. И. Швердина, М. А. Земляниченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2090. ⁸ М. А. Земляниченко, Н. И. Швердина и др., ДАН, 194, 95 (1970). ⁹ К. А. Кочешков, И. Е. Палеева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1921.