

О. А. НЕСМЕЯНОВА, Т. Ю. РУДАШЕВСКАЯ, академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

## СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ МОНОДЕЙТЕРИРОВАННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ранее нами было показано, что присоединение алкильных реактивов Гриньяра к двойной связи циклопропеновых углеводородов происходит стереоспецифично в цис-положение по отношению к трехчленному циклу <sup>(1)</sup>. Эта реакция открывает путь получения различных производных циклопропанового ряда с заранее известной конфигурацией.

Целью настоящей работы было показать, что эта реакция может быть использована для стереоспецифического синтеза изомерных монодейтерированных циклопропановых углеводородов, содержащих атом дейтерия в цис- или транс-положении по отношению к определенному заместителю в кольце. Действительно, если на циклопропеновый углеводород действовать реактивом Гриньяра с последующим разложением продукта реакции тяжелой водой, то должен образоваться изомер с цис-расположением дейтерия по отношению к заместителю, ведущему свое происхождение от реактива Гриньяра. Если исходить из циклопропенового углеводорода с дейтерием в винильном положении и разлагать продукт присоединения к нему того же реактива Гриньяра обычной водой, то должен получаться изомер с транс-положением дейтерия по отношению к тому же заместителю.

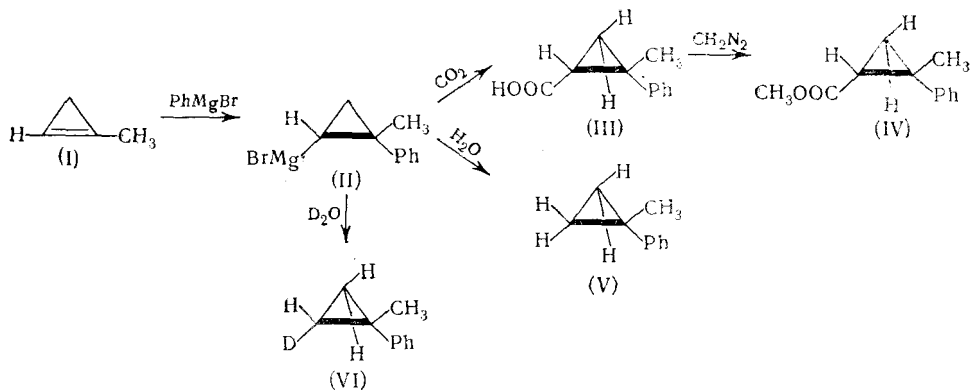
Для приведения этой работы было необходимо прежде всего выбрать метод, позволяющий судить о конфигурации получающихся дейтероциклопропанов. Наиболее удобным представлялся метод п.м.р. Известно, что химические сдвиги протонов цикла зависят от положения заместителя при соседнем углеродном атоме, причем эффект арильного заместителя сильнее, чем алкильного. В связи с этим было целесообразно к циклопропеновому углеводороду (в работе использовались 1-метилциклопропен <sup>(2)</sup> и 1-метил-2-дейтероциклопропен <sup>(3)</sup>) присоединять фенилмагниыйбромид, предварительно установив стереохимию его присоединения, так как раньше это было сделано только на примере алкильных реактивов Гриньяра <sup>(4)</sup>. С этой целью карбоксилированием 1-метил-1-фенил-2-магниыйбромциклопропана (II) (схема 1) была получена соответствующая кислота (III), переведенная затем в метиловый эфир (IV). Сигнал протонов карбметоксильной группы (III)  $\delta = 3,25$  м.д. попадает в область, характерную для карбметоксильной группы трехчленного цикла, находящейся в цис-положении к фенильному заместителю. Известно, что сигналы протонов транс-карбметоксильных групп сдвинуты в сторону более слабых полей ( $\delta = 3,66 - 3,75$  м.д.) <sup>(4)</sup>.

Таким образом, поскольку карбоксилирование реактивов Гриньяра происходит без обращения конфигурации <sup>(5)</sup>, можно считать установленным, что фенилмагниыйбромид, подобно алкильным реактивам Гриньяра, присоединяется в цис-положение.

Разложением реактива Гриньяра (II) водой был получен 1-метил-1-фенилциклопропан (V).

В молекуле этого углеводорода имеются две неэквивалентные пары протонов цикла, расположенные в цис- и транс-положении по отношению к фенилу. В связи с этим спектр относится к типу AA'BB' (рис. 1А), причем сигналы цис-протонов должны быть смещены в сторону более сильных полей, что следует из рассмотрения геометрии молекулы <sup>(6)</sup> и ана-

Схема 1

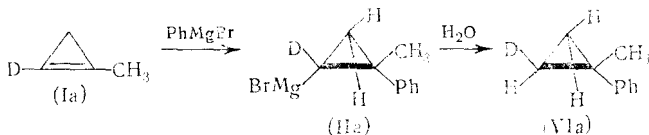


лиза спектров некоторых производных циклопропана, например, 1,1-дихлор-2-метил-2-фенилциклопропана (7).

Введение дейтерия в цикл разложением соединения II тяжелой водой изменяет  $BB'$  часть спектра, превращая его в спектр типа  $AA'BX$  (рис. 1Б).

Если исходить из 1-метил-2-дейтероциклопропена и провести с ним реакции, указанные в схеме 2, то изменяется  $AA'$  часть спектра, превращаясь в  $AXBB'$  систему (рис. 1В).

Схема 2



Эти данные говорят о том, что в первом случае дейтерий находится в цис-положении к фенилу, а во втором в транс-положении.

Таким образом, предлагаемый в работе способ синтеза может быть использован для стереоспецифического получения углеводородов циклопропанового ряда с цис- и транс-положением дейтерия по отношению к заместителю, введенному при присоединении реактива Гриньяра. Способ позво-

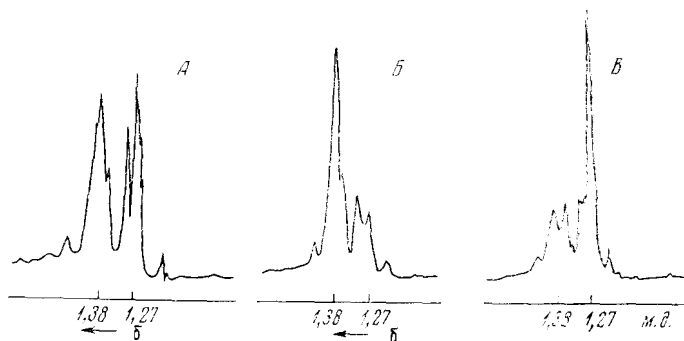


Рис. 1

ляет получать углеводороды с высоким содержанием дейтерия: изотопическая чистота монодейтерированных изомеров VI и VIa, определенная на основании их масс-спектров и масс-спектра углеводорода V, равна соответственно 90,25 и 91,34 %.

Спектры п.м.р. снимались на спектрометрах DA-60-11 фирмы «Вариан» рабочая частота 60 Мгц и JNM-4H-100, рабочая частота 100 Мгц, химические сдвиги протонов приведены в м.д. шкалы  $\delta$  относительно ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303.

Присоединение  $C_6H_5MgBr$  к 1-метилциклопропену. В эфирный раствор фенолмагнийбромида, полученного из эквимолекулярных количеств Mg и  $C_6H_5Br$  (0,055–0,39 мол.), в атмосфере аргона при 0° пропускался газообразный 1-метилциклопропен (0,055–0,38 мол.). Реакционная смесь оставлялась на ночь.

1-Метил-1-фенилциклопропан-2-карбоновая кислота (III). Соединение III было получено из 1,2 г (0,05 моля) Mg, 7,8 г (0,055 моля)  $C_6H_5Br$  в 30 мл абс. эфира и 2,97 г (0,055 моля) 1-метилциклопропена аналогично методике (1). Было получено 4,4 г продукта, который, судя по г.ж.х., представлял собой смесь 74% кислоты III и 26% бензойной. Выход по г.ж.х. III, считая на Mg, составляет 37,6%.

Метилловый эфир 1-метил-1-фенилциклопропан-2-карбоновой кислоты (IV). 4,4 г полученной смеси кислот в 30 мл эфира при -25° были обработаны избытком диазометана. Двухкратной вакуумной перегонкой было выделено 3,76 г продукта, состоявшего, судя по г.ж.х., из 7% метилового эфира бензойной кислоты и 93% IV. Выход IV составляет 56,6%, считая на III. Хроматографически чистый IV был выделен при помощи препаративной г.ж.х. (10% ПЭГА на хромосорбе W). Т. кип. 104–105° при 7 мм,  $n_D^{20}$  1,5123.

Найдено %: C 75,75; H 7,41  
 $C_{12}H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 75,75; H 7,91

Спектр п.м.р. (40% раствор в  $CCl_4$ , внутренний стандарт ГМДС): 0,88–1,04 (квадруплет,  $\left| \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \end{array} \right|$ —H, 1H), 1,35 (синглет,  $\left| \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right|$ —CH<sub>3</sub>, 3H), 1,53–1,86 (мультиплет,  $\left| \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right|$ , 2H), 3,25 (синглет, OCH<sub>3</sub>, 3H), 7,11 (мультиплет,  $C_6H_5$ , 5H).

1-Метил-1-фенилциклопропан (V) был получен из 6 г (0,25 мол.) Mg, 26 мл (0,25 мол.)  $C_6H_5Br$  в 250 мл абс. эфира и 11,0 г (0,25 мол.) 1-метилциклопропена с последующим разложением водой. После подкисления 0,2 N  $H_2SO_4$  до нейтральной реакции эфирный слой был отделен и сушился над  $CaCl_2$ , затем эфир отгонялся и углеводород кипятился 2 часа над металлическим Na. В результате перегонки в вакууме было выделено 10,4 г продукта с примесью бензола 6,6%. Выход V по г.ж.х. составляет 36,6%, считая на Mg. От примеси бензола углеводород был очищен при помощи препаративной г.ж.х. (12% ПЭГА на хромосорбе Р). Т. кип. 70° при 23 мм,  $n_D^{20}$  1,5181.

Найдено %: C 90,71; H 9,39  
 $C_{10}H_{12}$ . Вычислено %: C 90,85; H 9,15

Мол. вес 132 (масс-спектр).

Спектр п.м.р. (40% раствор в  $CH_2Cl_2$ ): мультиплет с центром при 1,27 м.д.,

( $\begin{array}{c} \triangle \\ \text{H} \quad \text{Ph} \end{array}$ , 1H), мультиплет с центром при 1,38 м.д. ( $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ , 2H), 1,92 (син-

глет CH<sub>3</sub>, 3H), 7,73 (мультиплет,  $C_6H_5$ , 5H).

1-Метил-1-фенил-2-дейтероциклопропан (VI). Соединение II было получено из 6 г (0,25 мол.) Mg, 26 мл (0,25 мол.)  $C_6H_5Br$  в 250 мл абс. эфира и 13,3 г (0,25 мол.) 1-метилциклопропена и разложено 22 мл  $D_2O$  (~98% содержание D). VI был выделен аналогично V.

Получено 14,7 г VI, что составляет 44,5% от теории, считая на Mg; т.кип. 79–80° при 33 мм,  $n_D^{20}$  1,5146; мол. вес 133, изотопическая чистота равна 90,25% (масс-спектр). Спектр п.м.р. (40% раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): мультиплет с центром при 1,27 м.д. (, 1H), мультиплет с центром при

1,38 м.д. (, 2H), 1,92 (синглет,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7,73 мультиплет,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 5H).

1-Метил-транс-1-фенил-2-дейтероциклопропан (VIa). Соединение Ia было получено из 9,12 г (0,38 мол.) Mg, 39,9 мл (0,38 мол.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  в 270 мл абс. эфира и 21 г (0,39 мол.) 1-метил-2-дейтероциклопропена (<sup>3</sup>) и разложено 5-кратным избытком ледяной воды. Углеводород VIa был выделен и очищен аналогично V. Перегонкой в вакууме было получено 16,24 г. VIa (31,4% от теории), т.кип. 85,5° при 43 мм,  $n_D^{20}$  1,5168; мол. вес 133, изотопическая чистота равна 91,34% (масс-спектр).

Спектр п.м.р. (40% раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): мультиплет с центром при 1,27 м.д. (, 2H), мультиплет с центром при 1,38 м.д. (, 2H), 1,92 (синглет,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7,73 (мультиплет,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 5H).

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
20 VII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Ю. Лукина, Т. Ю. Рудашевская, О. А. Несмеянова, ДАН, 190, 1109 (1970). <sup>2</sup> F. Fischer, D. E. Applquist, J. Org. Chem., 30, 2089 (1965). <sup>3</sup> О. А. Несмеянова, Т. Ю. Рудашевская и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1595. <sup>4</sup> G. L. Krueger, F. Kaplan et al., Tetrahedron Letters, № 45, 3979 (1965). <sup>5</sup> G. Roberts, C. W. Shoppe, J. Chem. Soc., 1954, 3418. <sup>6</sup> Р. Байбл, Интерпретация спектров ЯМР высокого разрешения, М., 1969. <sup>7</sup> J. D. Graham, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 84, 2249 (1962).