

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИЧ,  
Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, А. М. ПОПОВ, А. Ю. КОШЕВНИК

**О ПОВЕДЕНИИ МЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНА,  
1-МЕТИЛЦИКЛОБУТЕНА И СПИРОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ  
ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ**

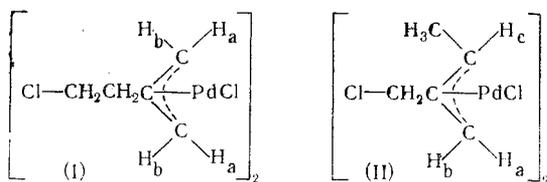
Известно, что при обработке олефинов, диенов и алленов солями палладия образуются  $\pi$ -аллильные комплексы (<sup>1-10</sup>). Кетли и Браз показали возможность получения такого рода комплексов палладия из некоторых производных циклопропана, в частности спиропентана, реакцией последних с ди- $\mu$ -хлордихлор-бис-(этилен)-дипалладием, суспендированным в хлористом метиле (<sup>11, 12</sup>).

В недавно опубликованной работе Росси, Диверси и Порри заявлено о возможности получения  $\pi$ -аллильных комплексов палладия из метиленциклобутана (<sup>13</sup>). По утверждению авторов, реакция сопровождалась раскрытием 4-членного кольца и проходила при нагревании метиленциклобутана с хлористым палладием (соотношение компонентов 20 : 1, температура 65°, время контакта 2 дня). Выход  $\pi$ -аллильных комплексов составлял 60% в расчете на хлористый палладий и 3% в расчете на углеводород. В этом сообщении не приведено каких-либо характеристик исходного метиленциклобутана, в том числе степени его чистоты.

В настоящей работе мы изучили реакционную способность трех циклических изомеров: метиленциклобутана, 1-метиленциклобутена и спиропентана по отношению к хлористому палладию. В опытах был использован специально очищенный (хроматографически чистый) метиленциклобутан, синтезированный из тетрабромида пентаэритрита по методике (<sup>14</sup>). Нам, однако, не удалось получить каких-либо стабильных соединений метиленциклобутана с хлористым палладием в условиях нагревания компонентов в предварительно эвакуированных ампулах при температурах 60–100°, при соотношении компонентов от 20 : 1 до 3 : 1 и времени контакта до 48 час.

1-Метиленциклобутен, полученный изомеризацией метиленциклобутана по методике (<sup>15</sup>), также оказался неспособным образовывать комплексы с хлористым палладием в приведенных выше условиях.

В то же время, когда обработке хлористым палладием (65–100°) подвергался «сырой» метиленциклобутан (чистота 95–97%), наблюдалось выпадение твердого продукта, содержащего палладий. Выход этого продукта в расчете на углеводород не превышал процентного содержания примеси в метиленциклобутане. Спектр я.м.р. образца, выделенного перекристаллизацией из бензола, свидетельствовал о том, что он является ди- $\mu$ -хлор-бис-(2-(2'-хлорэтил)- $\pi$ -аллил)-дипалладием (I) с небольшой примесью  $\pi$ -аллильного комплекса (II), т. е. соединений, полученных в работе (<sup>13</sup>),



Попытки вовлечь откоонденсированный от продуктов реакции непрореагировавший метилениклубутан во взаимодействие с хлористым палладием оказались безуспешными.

В результате ректификации «сырого» метилениклубутана на колонке (40 т.т.) кроме чистого продукта была выделена фракция, обогащенная примесью и содержащая 25% последней. Хроматографическим (фаза — сложный эфир триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты,  $l = 3$  м, газ-носитель гелий) и и.к. спектроскопическим анализами было установлено, что этой примесью является спиропентаан.

На рис. 1 приведены хроматограммы фракции, содержащей 75% метилениклубутана и 25% спиропентаана, до (рис. 1а) и после (рис. 1б) контакта с хлористым палладием, взятым в количестве 25 мол.% на смесь углеводородов, при 70° в течение 12 час. Изменение соотношения пиков свидетельствует о расходе спиропентаана и пассивности метилениклубутана. Аналогичное явление наблюдалось в опытах с искусственно приготовленной смесью чистых метилениклубутана и спиропентаана.

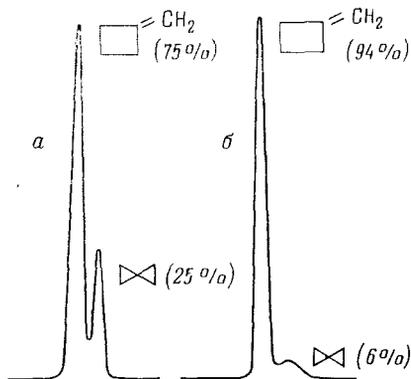


Рис. 1. Хроматограммы фракции метилениклубутана и спиропентаана до (а) и после (б) контакта с хлористым палладием

Таким образом, нам представляется, что за образование  $\pi$ -аллильных комплексов палладия, полученных в работе (13), ответственным был не метилениклубутан, а примесь спиропентаана, часто ему сопутствующая (14, 17-19). Поведение спиропентаана в присутствии хлористого палладия изучалось на хроматографически чистом образце, специально полученном по методике (16) и освобожденном от непредельных соединений титрованием бромом в растворе бромистого метилена. При молярном соотношении

компонентов 3,5 : 1 и температуре опыта 70° наблюдалось выпадение светло-желтого кристаллического продукта уже через час после начала нагревания. Выдерживание смеси в течение 8 час. позволило довести выход комплекса до 45%. Образец, полученный перекристаллизацией из бензола, имел (в запаянном капилляре) т. пл. 173° (с частичным разложением). В его и.к. спектре присутствовала полоса 1430  $\text{см}^{-1}$ , характерная для  $\pi$ -аллильной группировки, и полоса 655  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии C—Cl-связи. Спектр я.м.р. полученного комплекса практически совпадал со спектром ди- $\mu$ -хлор-бис-(2-(2-хлорэтил)- $\pi$ -аллил)-дипалладия, приведенным в работах (12, 13). Небольшая примесь комплекса II присутствовала, однако, и в этом случае. Приводим значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) протонов комплекса, полученного нами из спиропентаана и хлористого палладия, и химических сдвигов протонов ди- $\mu$ -хлор-бис-(2-(2-хлорэтил)- $\pi$ -аллил)-дипалладия по данным работы (13)

$H_a$	$H_B$	C—CH <sub>2</sub> —Cl	C—CH <sub>2</sub> C	Наши данные (13)
2,95	3,90	3,70	2,73	
2,96	3,91	3,70	2,74	

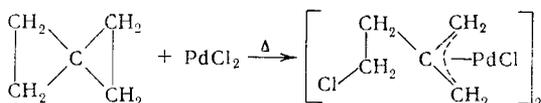
Соотношение интенсивностей сигналов (1 : 1 : 1 : 1) и элементарный анализ хорошо согласовались со структурой I.

Найдено %: С 24,82; Н 3,47; Pd 43,95

$C_5H_5Cl_2Pd$ . Вычислено %: С 24,48; Н 3,26; Pd 43,37

Таким образом, под действием хлористого палладия раскрывались оба

3-членных кольца спиропентана и образовывался π-аллильный комплекс:



При проведении реакции в растворе метилового спирта комплексообразование активно протекало уже при комнатной температуре. При исходном молярном соотношении углеводорода и соли 5 : 1 выход твердых комплексных продуктов достигал 55%. В этом случае, однако, по данным я.м.р. превалировала изомерная структура II.

Ниже приведены данные спектра я.м.р., согласующиеся с данными работы (13) для этого соединения и характеризующие комплекс II (образец перекристаллизовывался из бензола):  $\delta_{\text{CH}_3} = 1,31$ ,  $\delta_{\text{H}_a} = 2,95$ ,  $\delta_{\text{H}_b} = 3,87$  м.д. Квартет от протона H<sub>c</sub> не был точно охарактеризован из-за малой интенсивности пиков и их частичного перекрывания с другими сигналами. Сигнал протонов — C — CH<sub>2</sub> — Cl — группы по химическим сдвигам и характеру расщепления (AB — квартет) близок к описанному в работе (13). Кроме указанных в спектре имелись сигналы, свидетельствующие о присутствии изомера I (20–25% по соотношению интегральных интенсивностей).

Спектры я.м.р. снимались в хлороформе при 35° на приборе «Вариан Т-60».

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 VI 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Hüttel, J. Kratzer, *Angew. Chem.*, **71**, 456 (1959). <sup>2</sup> R. Hüttel, H. Christ, *Chem. Ber.*, **96**, 3101 (1963); **97**, 1439, 2037 (1964). <sup>3</sup> M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, *Tetrahedron Letters*, № 15, 883 (1964). <sup>4</sup> M. S. Lupin, J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1687. <sup>5</sup> R. Schultz, *Tetrahedron*, **20**, 2809 (1964). <sup>6</sup> R. Schultz, *Tetrahedron Letters*, № 6, 301 (1964). <sup>7</sup> R. E. Slade, H. B. Lonassen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1277 (1957). <sup>8</sup> S. D. Robinson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4806. <sup>9</sup> J. M. Rowl, D. A. White, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1451. <sup>10</sup> F. Conti, M. Donati, G. F. Pregaglia, *J. Organomet. Chem.*, **30**, № 3, 421 (1971). <sup>11</sup> A. D. Ketley, J. A. Braatz, *J. Organomet. Chem.*, **9**, № 1, P5 (1967). <sup>12</sup> A. D. Ketley, J. A. Braatz, *Chem. Commun.*, № 16, 959 (1968). <sup>13</sup> R. Rossi, P. Diwersi, L. Porri, *J. Organomet. Chem.*, **31**, № 2, C40 (1971). <sup>14</sup> J. D. Roberts, S. W. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3925 (1949). <sup>15</sup> J. Shabtai, E. Gil-Av, *J. Org. Chem.*, **28**, 2893 (1963). <sup>16</sup> D. E. Applequist, G. F. Fanta, B. W. Henrikson, *J. Org. Chem.*, **23**, 1715 (1958). <sup>17</sup> M. Murray, E. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 812 (1944). <sup>18</sup> By Vernon, A. Slabey, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1335 (1946). <sup>19</sup> J. Shabtai, J. Herling, E. Gil-Av, *J. Chromatogr.*, **11**, № 1, 32 (1963).