

Ю. С. ШАБАРОВ, И. П. СТЕПАНОВА, О. А. СУББОТИН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИАРИЛЦИКЛОПРОПАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АГЕНТОВ КИСЛОГО ХАРАКТЕРА

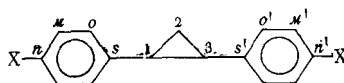
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 6 VIII 1971)

Известно, что 1,2-дифенилциклопропан подвергался цис-транс-изомеризации при нагревании ⁽¹⁾ и облучении ⁽²⁾. При этом предполагается, что процесс протекает через стадию свободнорадикального разрыва C₁—C₂-связи. С точки зрения изучения реакционной способности C—H-связей в метиновых группах триметиленового кольца 1,2-диарилциклопропанов представляло значительный интерес изучение той же изомеризации под действием кислых и основных агентов. В предыдущей работе ⁽³⁾ было показано, что в 1,2-дифенилциклопропане указанные атомы водорода обладают протонной подвижностью, которая зависит от конфигурации углеводорода: в цис-изомере она в ~100 раз больше, чем в транс-изомере.

Настоящая работа предпринята с целью проверить, обладают ли те же атомы водорода в цис-1,2-диарилциклопропанах гидридной подвижностью. В качестве объектов исследования были выбраны пара-замещенные цис-1,2-дифенилциклопропаны *. $n\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\Delta-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-n$ (I. X—H; II. X = COCH₂CH₂COOCH₃; III. X = OCH₃). Отнесение к цис-ряду

Таблица 1

Химические сдвиги углерода-13 в молекулах стереоизомерных
1,2-диарилциклопропанов *



Соеди- нение	Сtereo- изомер	X	Химические сдвиги C ¹³ относительно тетраметилсилана ** (м. д.)									
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₈ ***	C ₀ ***	C _М ***	C _n ***	CH ₂	CH ₃	CO
I	транс	H	28,8	28,8	19,0	143,4	126,8	129,4	126,7			
II	цис		25,3	25,3	11,9	139,5	128,9	130,2	126,9			
	транс	C (CH ₂) ₂ COOCH ₃	30,1	30,1	20,7	149,2	126,7	129,6	135,6	52,2	28,9	200,3
	цис	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	26,2	26,2	13,8	145,3	128,9	130,3	135,7	$\begin{array}{c} 34,2 \\ 52,2 \\ 33,9 \end{array}$	28,6	$\begin{array}{c} 176,1 \\ 198,9 \\ 174,6 \end{array}$

* Спектры снимались на JN M4-H-100, ошибка измерений δC¹³ не превышала +0,3 м. д.
** δC¹³ = 193,1 м. д. — δC_s = 129,0 м. д. — δC_oH₈ = 27,6 м. д. — δC_oH₁₂.

*** Отнесение C_s, C_o, C_m, C_n сделано по (4).

сделано на основании совпадения с константами описанных соединений (I и II), а также спектров я.м.р. C¹³ — {H¹} для соединений I и II. Значения химических сдвигов C₁, C₂, C₃ и углеродов заместителей, непосредственно связанных с трехчленным циклом (C_s), всегда больше в транс-изомерах, чем в цис-изомерах. В цис-изомерах наблюдается диамагнитное смещение резонанса C₁, C₂, C₃ и C_s углеродов. По значениям величин химических сдвигов произведено отнесение одного из изомеров соединения

* Синтез их описан в экспериментальной части.

Таблица 2

Изомеризация цис-1,2-диарилциклопропанов I — III в транс-изомеры под действием хлористого алюминия и хлористого цинка при 10-кратном молярном избытке изомеризующего агента в разбавленных ($2 \cdot 10^{-3}M$) растворах

№ оп.	1,2-Диарилциклопропаны	Содержание цис-изомера в исходном образце, %	Условия реакции				Состав реакционной смеси *, %		
			т-ра, °C	время реакции, час	изомеризующий агент	растворитель	диарилциклопропаны		продукты полимеризации
							цис-	транс-	
1	1,2-Дифенилциклопропан	100	40	1	$AlCl_3$	Анизол	73,5	18,5	8
2	I		60	1	$AlCl_3$	Анизол	24	26	50
3			20	3	$AlCl_3$	Эфир	100	—	—
4			20	3	$ZnCl_2$	Анизол	100	—	—
5	1,2-Ди-[4,4'-(3-карбометокси-1-оксопропил)-фенил]-циклопропан	100	0	3	$AlCl_3$	Дихлорэтан **	100	—	—
6			20	3	$AlCl_3$	Дихлорэтан	100	—	—
7			0	3	$AlCl_3$	Анизол	100	—	—
8	II								
9	1,2-ди- <i>n</i> -анизилциклопропан	47	—25	3	$ZnCl_2$	Анизол	33,5	61,5	5
10	III		0	3	$ZnCl_2$	Дихлорэтан **	43	57	—
			20	3	$ZnCl_2$	Дихлорэтан	8,5	91,5	—

* Анализ проводился методом г. ж. х. на приборе «Цвет» (модель 1-64), подвижная фаза 3% силоксановый эластомер Е-301 на хроматоне, газ-носитель — гелий 65 мл/мин; температура анализа 180—220°. Степень превращения существенно зависит от качества хлористого алюминия: возогнаный препарат оказывается не активным.

** Попытки изомеризации углеводорода I под действием хлористого алюминия в дихлорэтано оказались безуспешными — происходила полимеризация.

II к цис-ряду, характерная для II удвоенная интенсивность эквивалентных углеродов C_o и C_m свидетельствовала о пара-замещении.

Цис-изомер III выделялся в чистом виде только для использования в качестве эталона. Изомеризация его изучалась на смеси, содержащей 47% цис- и 53% транс-изомера. Изомеризация проводилась при различных температурах под действием хлористого алюминия и хлористого цинка в дихлорэтано и анизолу. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что в цис-1,2-диарилциклопропанах атомы водорода в метиновых группах малого цикла обладают гидридной подвижностью, которая зависит от природы арильного радикала и изомеризующего агента. В случае, когда оба фенильных ядра в цис-II содержат электроотрицательные заместители, соединение оказывается наиболее устойчивым (опыты №№ 5, 6 и 7). Соединение III, содержащее в обоих фенильных ядрах электронодонорные метоксигруппы, изомеризуется с наибольшей легкостью (опыты №№ 8, 9, 10).

Интересно отметить, что цис-I претерпевает изомеризацию в транс-изомер в условиях ацилирования его по Фриделю — Крафтсу β -карбометоксипропионилхлоридом: полученное *n,n'*-диацетальное производное (II), устойчивое к действию изомеризующих агентов (см. табл. 2), состояло из смеси цис- (32%) и транс- (68%) изомеров (считая на вступивший в реакцию углеводород I).

1,2-Дифенилциклопропан (I) и 1,2-ди-*n*-анизилциклопропан (III) получали в виде смеси цис- и транс-изомеров каталитическим разложением соответствующих пиразолинов.

Цис- и транс-I выделялись перегонкой на колонке: константы их (цис-: т. кип. 128—130° при 3 мм; т. пл. 36—37°; транс-: т. кип. 140—142° при 3 мм; n_D^{20} 1,5996) совпали с описанными в (5).

Смесь стереоизомеров III первоначально содержала около 10% цис-изомера. Многократной перекристаллизацией из спирта из нее был выделен в чистом виде транс-III (т. пл. 70—71°) (6) и смесь, содержащая 47% цис- и 53% транс-изомера*. Из последней перегонкой в высоком вакууме был выделен цис-III. Его константы: т. кип. 130—132° при $1 \cdot 10^{-4}$ мм; т. пл. 57—59° (из метанола) совпали с данными (6).

* Анализ проводился методом г.ж.х. (см. примечание к табл. 2).

1,2-Ди-[4,4'-(3-карбометокси-1-оксопропил)-фенил]-циклопропан (II) получен ацилированием цис-I по Фриделю — Крафтсу. К смеси 350 мл абсолютного дихлорэтана, 0,077 моля цис-I и 0,23 моля β-карбометоксипропионилхлорида, охлажденной до 0°, при энергичном перемешивании прибавляют небольшими порциями 0,30 моля AlCl₃. После 2-часового перемешивания при 0° реакционную смесь разлагают, как обычно, и извлекают эфиром. После упаривания остаток перекристаллизовывают из спирта, при этом транс-изомер выпадает в осадок, а цис-изомер остается в растворе.

Цис-II: выход 32%, т. пл. 95—96°; транс-II: выход 68%, т. пл. 120—122°.

Найдено %: С 70,99; Н 5,89
C₂₅H₂₆O₆. Вычислено %: С 71,09; Н 6,16

Транс-II был также получен ацилированием транс-I по Фриделю — Крафтсу по описанной выше методике. Выделенный препарат имел т. пл. 120—122° и не содержал примеси цис-изомера (II).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. B. Rodewald, C. H. De Puy, Tetrahedron Letters, **40**, 2051 (1964); R. J. Crawford, T. R. Lynch, Canad. J. Chem., **46**, 1457 (1968). ² G. S. Hammond et al., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2532 (1964); W. G. Brown, J. Phys. Chem., **69**, 4401 (1965). ³ Н. А. Казбулатова и др., Журн. орг. хим., **7**, (9), 2001 (1971). ⁴ H. Spiesscke, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., **35**, 722 (1961). ⁵ В. Т. Алексанян и др., Оптика и спектроскопия, **7**, 178 (1959). ⁶ C. E. Overberger et al., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4119 (1965).