

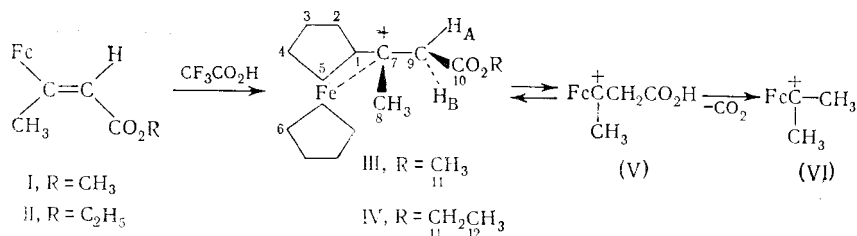
Академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ, Б. А. СУРКОВ, И. Ф. ЛЕЩЕВА,
В. А. САЗОНОВА

О ХИМИЧЕСКОЙ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ДИАСТЕРЕОТОПНЫХ МЕТИЛЕНОВЫХ ПРОТОНОВ В КАРБАЛКОКСИМЕТИЛФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНИЕВЫХ ИОНАХ

О существовании α -ферроценилкарбониевых ионов с карбоксильной группой в β -положении по отношению к карбониевому центру, а также об особенностях их образования и дальнейших превращениях сообщено нами ранее (¹). В данной работе показано, что замена карбоксильной группы на карбалкоксильную не влияет на результат протонирования и при этом получают карбалкоксиметилферроценилкарбониевые ионы. Исходные эфиры β -ферроценилпропановой кислоты — метиловый (I) и этиловый (II) получены по реакции Реформатского. При растворении их в трифторуксусной кислоте образуются темно-красные растворы метил-(карбометоксиметил)-ферроценилкарбониевого (III) и метил-(карботоксиметил)-ферроценилкарбониевого (IV) ионов соответственно.

В спектрах и.м.р. III и IV наблюдается АВ-квадруплет для диастереотопных метиленовых протонов при C_9 ($\delta_{H_A}=3,53$ и $\delta_{H_B}=3,87$ м.д., $J_{AB}=16$ гц), а в спектрах я.м.р. ^{13}C обнаружена диастереотопность $C_{2,5}$ и $C_{3,4}$ (табл. 1).

При последовательной регистрации спектров я.м.р. 1H и ^{13}C наблюдалось уменьшение интенсивностей сигналов исходного иона III наряду с появлением и постепенным ростом сигналов, соответствующих $CF_3CO_2CH_3$ и диметилферроценилкарбониевому иону VI. При разложении исследуемых растворов водой и экстракции эфиром обнаружены методом т.с.х. изопропенилферроцен и 2,4-диферроценил-4-метилпентены-1 и -2 (²). Таким образом, равновесие $III + CF_3CO_2H \rightleftharpoons V + CF_3CO_2CH_3$ полностью сдвигается вправо благодаря декарбоксилации метилкарбоксиметилферроценилкарбониевого иона V.



В конц. H_2SO_4 непредельные эфиры I и II постепенно гидролизировались. Сам факт гидролиза не позволяет исключить образование протонированной формы типа $FeC(CH_3)=CH-C \begin{smallmatrix} +OH \\ \diagup \\ OR \end{smallmatrix}$, возможность существования кото-

рой рассматривалась ранее в работе одного из нас, Шульпина, Рыбинской и Петровского (⁴).

В реакции дейтериеобмена метил-(карботоксиметил)-ферроценилкарбониевого иона проявляется химическая неэквивалентность диастереотопных метиленовых протонов H_A и H_B : обнаружен более быстрый обмен для более экранированного протона H_A (см. рис. 1). Аналогичный результат получен

и при дейтериеобмене метиленовых протонов метилкарбоксиметилферроценилкарбониевого иона V. Наблюдавшаяся нами ранее ⁽¹⁾ одинаковая скорость обмена диастереотопных метиленовых протонов карбоксиметилфенилферроценилкарбониевого иона объясняется, по-видимому, практически равным стереохимическим влиянием фенильной и ферроценильной групп ⁽⁵⁾.

Данные спектров я.м.р. ¹³C и ¹H

Таблица 1

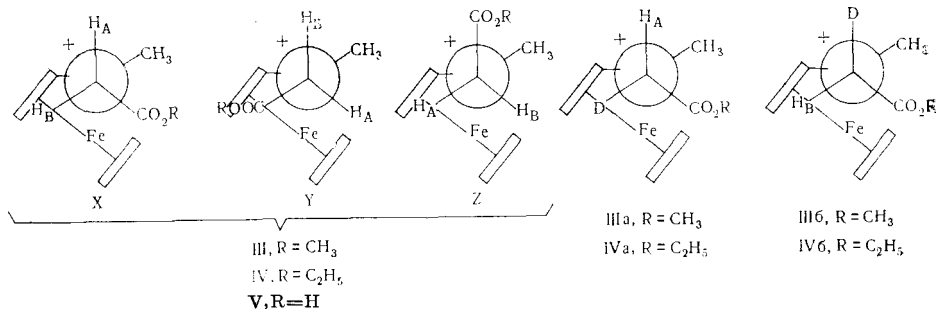
№ атомов	Я.м.р. ¹³ C (в CF ₃ CO ₂ H) *			П.м.р. (в CF ₃ CO ₂ H) **		П.м.р. (в CCl ₄) **	
	III	IV	V	III	IV	I	II
1	103,4	103,2	103,3	—	—	—	—
2,5	78,0	78,2	78,2	~4,9 м.	~4,9 м.	4,45 м.	4,47 м.
	78,6	78,8	78,8				
3,4	94,4	94,1	94,2	6,40 м.	6,33 м.	4,27 м.	4,30 м.
	94,8	94,5	94,5				
6	82,4	82,3	82,3	5,00 с.	4,97 с.	4,05 с.	4,08 с.
7	141,6	136,8	136,6	—	—	—	—
8	25,1	24,9	24,9	2,27 с.	2,27 с.	2,47 с.	2,48 с.
9	45,2	45,0	44,3	A:3,53 } B:3,87 } к. J _{AB} =16 гц	A:3,53 } B:3,87 } к. J _{AB} =16 гц	5,95 ш. с.	5,94 ш. с.
10	170,4	170,7	173,9	—	—	—	—
11	53,3	64,5	—	3,90 с.	4,40 к.	3,60 с.	~4,05 к.
12	—	12,2	—	—	1,39 т. J=7 гц	—	1,29 т. J=7 гц

* δ (м.д.) относительно тетраметилсилана как внешнего стандарта. Отнесение сигналов сделано на основе сопоставления с данными ⁽²⁾ и по спектрам, полученным в режиме неполной развязки от спин-спинового взаимодействия с протонами. Спектр III снят при 35°, а спектры IV и V при -10°.

** δ (м.д.) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта; сокращения: с.—синглет, т.—триплет, к.—квартет, м.—мультиплет, ш.с.—уширенный сигнал.

Для выяснения стереохимии реакций протонирования — депротонирования нами использована дейтериевая метка. В спектре п.м.р. эфира II в CF₃CO₂D в области 3,2—4,2 м.д. обнаружены два уширенных сигнала с δ=3,49 и 3,83 м.д. и соотношением интенсивностей 1:5 для CH_AD- и CDH_B-групп соответственно. В спектре п.м.р. эфира I в CF₃CO₂D сигнал CDH_B-группы наложился на сигнал метоксильных протонов с δ=3,90 м.д., но по интегральной интенсивности также можно заключить о преимущественном введении D⁺ в положение более экранированного протона H_A. При протонировании дейтерированного (D>95%) эфира FcC(CH₃)=C(D)CO₂C₂H₅ (II_d) в трифторуксусной кислоте получен спектр п.м.р., содержащий в области 3,2—4,2 м.д. два уширенных сигнала с δ=3,45 и 3,79 м.д. и соотношением интенсивностей 9:1, т. е. H⁺ преимущественно вводится в более экранированное положение.

Эти результаты можно объяснить на основе конформационного анализа пары образующихся диастереомерных карбониевых ионов IIIa (IVa) и IIIб (IVб) и отнесения конфигураций на основе следующих данных:



1. Неопределенные эфиры I и II являются транс-изомерами, как это следует из опыта получения ферроценилалкенов (и алкенов вообще) при катализируемой кислотами дегидратации.

2. Если рассмотреть для III и IV относительную стабильность конформеров X, Y и Z (Y наименее стабилен вследствие отталкивания ферроценильной и карбанкоксильной групп) и данные (6) по диамагнитной анизотропии ферроценильной группы, становится понятным, что протон H_B должен быть более дезэкранированным по сравнению с H_A , поскольку первый преимущественно находится в промежутке между ц.н.д.-кольцами, в зоне дезэкранирования. Отсюда следует вывод о преимущественном экзо-присоединении D^+ по двойной связи транс-эфиров I (II) с образованием IIIб (IVб), имеющих $\delta_{H_B} = 3,83$ м.д., а также об экзо-присоединении H^+ к $FeC(CH_3)=CDCO_2C_2H_5$. Ранее показано (7) преимущественное экзо-присоединение $(CH_3)_2NCH_2^+$ по двойной связи транс-ферроценилпропена и последующее экзо-отщепление H^+ с образованием E-алкена.

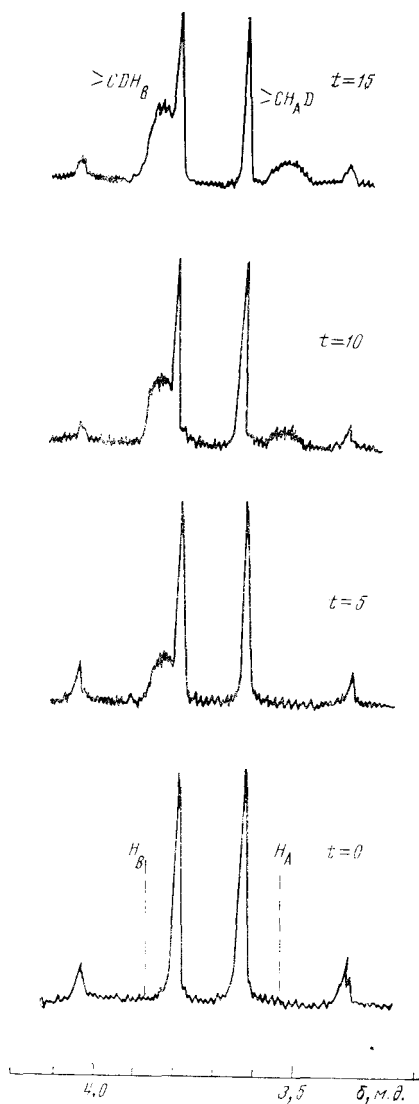


Рис. 1. Спектры я.м.р., иллюстрирующие дейтеробмен протонов CH_3CHD -группы IV (t , мин.)

Предложенное отнесение конфигураций для диастереомерных карбонильных соединений IIIа и IIIб (IVа и IVб) согласуется с результатами разложения водой растворов I и II в CF_3CO_2D , а также раствора $FeC(CH_3)=CDCO_2C_2H_5$ в CF_3CO_2H . При разложении водой раствора $FeC(CH_3)=CDCO_2C_2H_5$ в CF_3CO_2H возвращается практически полностью (~95%) дейтерированный эфир II, тогда как разложение водой растворов I и II в CF_3CO_2D приводит к частично (~50%) дейтерированному эфиру I (II). В первом случае отщеплению протона от преимущественно образовавшегося IVа благоприятствуют: а) анти-перипланарное расположение относительно связи $Fe-C_{\alpha}^+$ (8) и б) различие в скорости отщепления H^+ и D^+ (изотопный эффект). Для отщепления D^+ от IVб (IIIб), преимущественно образующихся из II (I) в CF_3CD_2D , также выгодно анти-перипланарное положение D, но и изотопный эффект подчеркивает различие в скоростях анти- и син-элеминирования D^+ и H^+ соответственно. Поэтому в первом приближении кажется равновероятным отщепление D^+ и H^+ при разложении растворов II (I) в CF_3CO_2D вследствие приблизительно компенсации эффекта положения изотопным эффектом. Однако с учетом соотношения IIIа (IVа) и IIIб (IVб) в образующей смеси и данных о ~100% депротонировании IVа можно заключить, что от IIIб (IVб) дейтерия отщепляется в ~1,5 раза больше, чем H^+ , т. е. эффект положения даже превосходит по величине изотопный эффект.

Таким образом, нами обнаружено существенное различие в реакцион-

ной способности двух диастереотопных протонов в метил-(карбалкокси-метил)-ферроценилкарбониевых ионах.

Метилловый эфир β -ферроценилкротоновой кислоты. Из 4,6 г ацетилферроцена, 10 г активированной цинковой пыли и 5 мл метилового эфира бромуксусной кислоты в 50 мл смеси бензола и толуола (1:1) получено после хроматографии на Al_2O_3 (III степ.) 4,3 г (75% от теор.) метилового эфира β -ферроценилкротоновой кислоты в виде оранжево-красных пластинок, т. пл. $85-86^\circ$ (из пентана). И.-к. спектр (вазелиновое масло): 1723 см^{-1} ($C=O$), 1630 см^{-1} ($C=C$), 1412 и 1008 см^{-1} (C_5H_5).

Найдено %:	C 63,26;	H 5,76;	Fe 19,46
$C_{15}H_{16}FeO_2$. Вычислено %:	C 63,40;	H 5,68;	Fe 19,66

Этиловый эфир β -ферроценилкротоновой кислоты получен аналогично, т. пл. $79-80^\circ$ (из пентана) (лит. данные⁽⁸⁾: т. пл. $69-72^\circ$).

Дейтерированный аналог — $FeC(CH_3)=CDCO_2C_2H_5$ — получен после полужасового обмена в CF_3CO_2D .

Дейтерообмен метиленовых протонов IV и V. После полного растворения 0,06 г β -ферроценилкротоновой кислоты или ее этилового эфира в 0,2 мл CF_3CO_2H прибавлено 0,4 мл CF_3CO_2D и несколько раз снят спектр п.м.р. в области 3,2–4,2 м.д. с интервалом 5 мин. (см. рис. 1).

Разложение растворов I и II в CF_3CO_2D . Непредельный эфир (0,2 г) I или II в 0,5 мл CF_3CO_2D немедленно выпит в воду, экстрагировав эфиром, промыт водой, раствором Na_2CO_3 и снова водой, высушен $MgSO_4$, растворитель удален. Для выделенного с количественным выходом эфира в спектре п.м.р. (в CCl_4) интегральная интенсивность сигнала винильного протона оказалась равной 0,5 H, что говорит о 50% содержании дейтерия.

Спектры п.м.р. сняты на спектрометре «Varian» T-60. Спектры я.м.р. ^{13}C снимались на спектрометрах «Varian» XL-100 с 15-дюймовым магнитом и «Varian» CFT-20 в режиме импульсного накопления с последующим фурье-преобразованием с полной шумовой развязкой от спин-спинового взаимодействия с протонами. Стабилизация резонансных условий осуществлялась по сигналу дейтерия ацетона- d_6 или циклогексана- d_{12} .

Авторы выражают благодарность Ю. А. Устынюку за обсуждение результатов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, В. А. Сурков и др., ДАН, т. 249, 614 (1974). ² G. H. Williams, D. D. Traficante, D. Seyferth, J. Organomet. Chem., v. 60, C53 (1973). ³ W. M. Horspool, R. G. Sutherland, B. J. Thomson, J. Chem. Soc. D, 1970, 729. ⁴ А. Н. Несмеянов, Г. Б. Шульгин и др., ДАН, т. 245, 599 (1974). ⁵ H. Falk, H. Lehner, K. Schlögl, J. Organomet. Chem., v. 55, 191 (1973). ⁶ T. D. Turbitt, W. E. Watts, Tetrahedron, v. 28, 1227 (1972). ⁷ P. Dixneuf, R. Dabard, Bull. Soc. chim. Fr., 1972, 2838. ⁸ А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова и др., ДАН, т. 245, 1128 (1974). ⁹ P. da Re, E. Sianesi, Experientia, v. 21, 648 (1965).