

**ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

1983

ТОМ 268 № 6

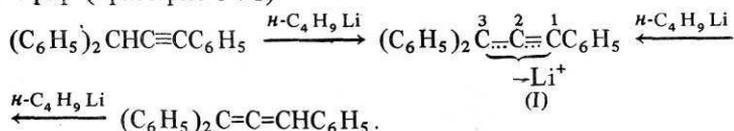
(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

П.И. ДЕМЬЯНОВ, И.Б. ФЕДОТЬЕВА, Е.В. БАБАЕВ, В.С. ПЕТРОСЯН,
академик О.А. РЕУТОВ

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИТИЕВОЙ СОЛИ 1,3,3-ТРИФЕНИЛПРОПИНА

Исследованию двойственной реакционной способности щелочных солей пропаргильного типа посвящено немало работ. Этой проблеме в значительной мере посвящен и обзор Клейна [1]. Однако влияние на двойственную реакционную способность различных факторов, в том числе и состояния солей в растворе, мало изучено. Во многих работах продукты реакций имели атом водорода в пропаргильном или алленовом положении, что не исключало возможности ацетилен-алленовой перегруппировки [2] и, следовательно, изменения первоначального соотношения между ацетиленовым и алленовым продуктами.

В настоящей работе изучено влияние различных факторов на двойственную реакционную способность литиевой соли 1,3,3-трифенилпропина. Продукты реакций этой соли, кроме реакций протонирования, не имеют пропаргильного или алленового атома водорода и поэтому не способны к прототропной ацетилен-алленовой перегруппировке. Литиевая соль 1,3,3-трифенилпропина (I) получалась металлизацией этого углеводорода [3] или 1,1,3-трифенилаллена [4] *n*-бутиллитием в смеси пентан-эфир (примерно 6 : 1)



Плохо растворимая в используемой смеси растворителей литиевая соль I выпадала в виде соломенно-желтых кристаллов, отмывалась указанной пентан-эфирной смесью от исходных реагентов, высушивалась и растворялась в нужном растворителе. Все операции по получению соли I и ее растворов, их дозировка, как и дозировка реагентов, а также проведение реакций осуществлялись в цельнопаянной вакуумированной аппаратуре.

Эфирный раствор литиевой соли I имеет в электронном спектре максимумы поглощения при 380 и 440 нм. При добавлении к этому раствору примерно эквимолярных количеств тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), 18-краун-6-полиэфира и хлористого тетрафениларсония вместо указанных максимумов появляется один широкий при 515, 525 и 535 нм соответственно. В ТГФ литиевая соль I поглощает при 440 и 515 нм, а в присутствии в ТГФ добавки криптанда [2, 2, 2] при 538 нм. Все эти факты позволяют предположить, что литиевая соль I, подобно литиевой соли трифенилметана [5], существует в эфире в виде контактных ионных пар. Сольватирующие катион лития добавки, а также ТГФ вызывают увеличение степени ионизации соли. Введение же хлористого тетрафениларсония приводит к замене катиона лития на объемный катион тетрафениларсония, который слабо взаимодействует с карбанионом.

Литиевая соль I ($1-2 \cdot 10^{-2}$ M) достаточно быстро и, в основном, с высоким выходом реагирует с различными алкилирующими и протонирующими агентами, триметилхлорсиланом и триметилхлорстаннаном, давая в общем случае смесь соответствующего пропина (II) и аллена (III).

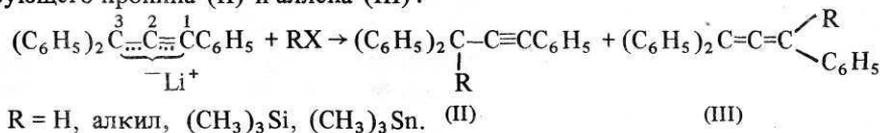


Таблица 1

Реакции литиевой соли 1,3,3-трифенилпропина при комнатной температуре

Реагент	Добавка	Общий выход продуктов, %	Состав продуктов		II/III
			II, %	III, %	
В эфире					
C ₂ H ₅ J	—	100	85,6	14,4	6,0
C ₂ H ₅ J	ТМЭДА	62	82,7	17,3	4,8
C ₂ H ₅ J	18-краун-6	85	74,3	25,7	2,9
C ₂ H ₅ J	(C ₆ H ₅) ₄ AsCl	42	68,0	32,0	2,1
C ₂ H ₅ J*	—	100	87,2	12,8	6,8
C ₂ H ₅ Br	—	100	86,1	13,9	6,3
C ₂ H ₅ Br*	—	100	92,5	7,5	12,4
C ₂ H ₅ Cl	—	100	87,7	12,3	7,2
C ₂ H ₅ Cl*	—	100	91,3	8,7	10,2
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ OC ₂ H ₅	—	100	87,5	12,5	6,8
C ₂ H ₅ OSO ₂ CF ₃	—	100	89,5	10,5	8,5
(CH ₃) ₃ SiCl	—	Не опр.	0	100	0
H ₂ O	—	94	9,3	90,7	0,1
10% H ₂ SO ₄	—	76	5,9	94,1	0,06
9-Цианофлуорен	—	75	38,8	61,2	0,63
В тетрагидрофуране					
CH ₃ J	—	100	73,5	26,5	2,8
CH ₃ J	18-краун-6	Не опр.	71,4	28,6	2,5
CH ₃ J	(C ₆ H ₅) ₄ BLi	"	72,7	27,3	2,7
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ OCH ₃	—	"	87,6	12,4	7,1
C ₂ H ₅ J	—	100	69,8	30,2	2,3
C ₂ H ₅ J**	—	100	68,4	31,6	2,2
C ₂ H ₅ J	ТМЭДА	Не опр.	70,2	29,8	2,4
C ₂ H ₅ J	(C ₆ H ₅) ₄ BLi	"	72,2	27,8	2,6
C ₂ H ₅ J***	—	100	72,6	27,4	2,6
C ₂ H ₅ Br	—	100	73,1	26,9	2,7
C ₂ H ₅ Cl	—	100	80,1	19,9	4,0
C ₂ H ₅ Cl*	—	100	80,1	19,9	4,0
4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ OC ₂ H ₅	—	100	85,6	14,4	5,9
C ₂ H ₅ OSO ₂ CF ₃	—	100	82,7	17,3	4,8
CH ₃ OCH ₂ Cl	—	Не опр.	93,4	6,6	14,2
n-C ₄ H ₉ Br	—	"	73,1	26,9	2,7
(CH ₃) ₃ SiCl	—	"	0	100	0
(CH ₃) ₃ SnCl	—	"	0	100	0
H ₂ O	—	50	1,4	98,6	0,014
H ₂ O**	—	76	0	100	0
10% H ₂ SO ₄	—	50	0	100	0
C ₂ H ₅ OH	—	69	0	100	0
9-Цианофлуорен	—	47	23,0	77,0	0,3

* При -80 °С.

** Литиевая соль получалась из 1,1,3-трифенилаллена.

*** При -60 °С.

Выходы продуктов определялись хроматографически (стеклянная капиллярная колонка 25 м × 0,25 мм с SE-30).

Данные по реакциям соли I приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что при этилировании различными агентами образуется смесь пропина II и аллена III с преобладанием первого. Алкилирование йодистым этилом в присутствии ТМЭДА, 18-краун-6-полиэфира и хлористого тетрафениларсония приводит к существенному изменению отношения II/III по сравнению с проведением реакции в чистом эфире. При этом доля 1,1,3-трифенил-3-этилаллена растет в том же порядке, в котором увеличивается λ_{\max} в электронном спектре соли I, т.е. с увеличением ионизации соли. Эти факты можно объяснить тем, что в литиевой соли в эфире катион лития находится у первого атома углерода амбидентной пропиновой системы, так что соль имеет "алленовое" строение, как и литиевая соль 1,3-дифенилпропина [6]. При таком строении отрицательный заряд на первом углеродном атоме соли должен в значительной мере погашаться катионом лития, и плотность заряда на третьем атоме амбидентной системы может оказаться выше. Такое предположение подтверждается квантовомеханическим расчетом соли C_3H_3Li [7]. Вследствие такого строения литиевая соль I в реакции с йодистым этилом в эфире дает в качестве основного продукта 1,3,3-трифенил-3-этилпропин. По мере увеличения степени ионизации соли за счет сольватации катиона лития ТМЭДА или 18-краун-6-полиэфиром или замены его объемным катионом тетрафениларсония плотность заряда на первом атоме углерода возрастает, и это приводит к увеличению доли 1,1,3-трифенил-3-этилаллена.

Замена эфира более сольватирующим катион лития ТГФ, как и следовало ожидать на основании электронных спектров, также приводит к увеличению выхода аллена III. В ТГФ литиевая соль I, вероятно, настолько ионизирована, что введение добавок ТМЭДА и 18-краун-6-полиэфира не оказывает существенного влияния на состав продуктов в реакции как с йодистым этилом, так и с йодистым метилом. Однако, как показывают предварительные данные по электропроводности, изучаемая соль мало диссоциирована в ТГФ. Это подтверждается и тем, что введение одноименного катиона в виде достаточно сильно диссоциированного в этом растворителе тетрафенилбората лития [8] мало сказывается на соотношении продуктов алкилирования.

За счет большей плотности отрицательного заряда третий атом углерода в литиевой соли I, имеющей "алленовое" строение, может быть более "жестким", чем первый. Поэтому при увеличении "жесткости" алкилирующего агента выход пропина II и соответственно отношение II/III должны увеличиваться. Действительно, при переходе от "мягкого" йодистого этила к более "жесткому" бромистому этилу и далее к еще более "жесткому" этилтрифлату отношение II/III возрастает с 6,0 до 8,5 в эфире и от 2,3 до 4,8 в ТГФ. Следует отметить отсутствие корреляции между скоростью алкилирования соли I ($C_2H_5OSO_2CF_3 > C_2H_5J > C_2H_5Br > C_2H_5Cl$, $4-CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5$) и отношением II/III. Увеличение отношения II/III с ростом "жесткости" наблюдается и в реакции метилирования, а при алкилировании хлорметилловым эфиром отношение II/III достигает 14,2. В реакции с очень "жестким" триметилхлорсиланом [9, 10] следовало ожидать также высокого отношения II/III. Однако в этом случае, как и в реакции с триметилхлорстаннаном, образуется лишь продукт алленового строения. Это обусловлено, вероятно, стерическими факторами: наличием двух фенильных групп у третьего и только одной у первого атома углерода амбидентной системы.

Алкилирование при низких температурах приводит к некоторому увеличению отношения II/III. При понижении температуры степень ионизации (например, доля сольватно-разделенных ионных пар) щелочных солей СН-кислот, как правило, увеличивается [5, 11]. Поэтому при низких температурах следовало ожидать увеличения отношения II/III. Найденный результат можно объяснить частично увели-

чением селективности алкилирования по более отрицательному центру, так как реакции при низких температурах замедляются в сотни раз.

Исходя из предположения о большей "жесткости" третьего атома углерода в литиевой соли I, в реакции последней с "жестким" протоном следовало ожидать преимущественного образования 1,3,3-трифенилпропина. Однако при протоллизе соли в эфире и в ТГФ как водой или спиртом, так и серной кислотой преимущественно образуется 1,1,3-трифенилаллен. Близость отношений II/III в реакции с водой и кислотой практически исключает возможность первоначального образования пропина и его дальнейшей изомеризации под действием основания. Преимущественное образование алленового продукта вызвано, вероятно, координацией ОН-кислот в стадии, предшествующей протонированию, с атомом лития, расположенным у алленового центра соли, и последующим протонированием этого центра. Такая координация с контактной ионной парой может привести даже к более высокой скорости ее протонирования, чем свободного карбаниона [12]. Протонирование исследуемой соли 9-цианофлуореном, координация которого с катионом лития невозможна, приводит к значительному количеству 1,3,3-трифенилпропина, при этом его выход, как и следовало ожидать, в эфире выше, чем в ТГФ. Следует отметить, что гидролиз в ТГФ 1,1,3-трифенил-3-(триметилстаннил)аллена, образующегося в реакции соли I с триметилхлорстаннаном, приводит к образованию 20,8% 1,3,3-трифенилпропина и 79,2% 1,1,3-трифенилаллена.

Из табл. 1 видно, что общий выход продуктов протонирования сравнительно низок. Это связано, скорее всего, со склонностью 1,1,3-трифенилаллена к димеризации [13]. При хроматографическом анализе наблюдались в основном два продукта дальнейших превращений 1,1,3-трифенилаллена, причем их выход достигал 20%.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Поступило
13 X 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Klein J. In: The chemistry of the carbon - carbon triple bonds. N.Y., 1978, p. 343-381.
2. Bushby R.J. - Quart. Rev., 1970, vol. 24, p. 585-600.
3. Wieland H., Kloss H. - Lieb. Ann., 1929, Bd. 470, S. 201-223.
4. Cram D.J., Wiley F., Fisher H.P. et al. - J. Amer. Chem. Soc., 1966, vol. 88, p. 2759-2766.
5. Bunzel E., Menon B. In: Comprehensive carbanion chemistry. Part A. Structure and reactivity. Amsterdam, 1980, p. 323-381.
6. Klein J., Becker J.Y. - J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, № 16, p. 576-577.
7. Jemmis E.D., Chandrasekhar J., von Rague Shleyer P. - J. Amer. Chem. Soc., 1979, vol. 101, p. 2848-2854.
8. Nicholls D., Sutphen C., Szwarc M. - J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, p. 1021-1027.
9. Ho T.-L. - Chem. Rev., 1975, vol. 75, p. 1-20.
10. Priester W., West R. - J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 8421-8425.
11. Смид И. - Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 799-826.
12. Bockrath B., Dorfman L.M. - J. Amer. Chem. Soc., 1975, vol. 97, p. 3307-3310.
13. Capdevielle P., Rigaudy J. - Tetrahedron, 1979, vol. 35, p. 2093-2100.