

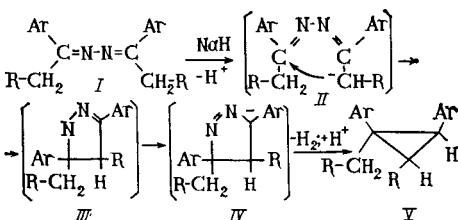
УДК 547.572'288+547.512'635

## ТЕРМОЛИЗ АЗИНА АЦЕТОФЕНОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

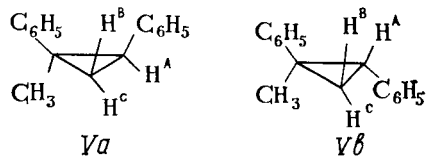
И. И. ГРАНДБЕРГ, И. К. ЯКУЩЕНКО, Л. Б. ДМИТРИЕВ

(Кафедра органической химии)

Ранее [1] нами было показано, что азины арилалкилкетонов при нагревании с каталитическим количеством гидроксида натрия превращаются с выделением азота в соединения циклопропанового ряда. Предположительно этот процесс протекает через стадию образования промежуточного пиразолинового основания, которое затем термически распадается до образования циклопропана:



Так, азин ацетофенона (R=H; Ar=Ph) дает смесь геометрических изомеров (цис-, транс-) 1-метил-1,2-дифенилциклопропана (Va и Vb соответственно). Оба изомера были выделены методом препаративной ГЖХ, измерены их физико-химические константы и проведена идентификация на основании спектральных данных (табл. 1).



В настоящей работе рассматривается влияние различных катализаторов основного

Физико-химические и спектральные характеристики геометрических изомеров 1-метил-1,2-дифенилциклопропана

УФ спектр $\lambda_{\text{макс}}^{\text{НМ}}$ ( $\mu\text{e}$ )	ИК спектр, $\text{cm}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ м. д.
Цис-изомер — выход 33,3%; $p_D^{20} = 1,5727$ ; содержание в смеси 49%; $t$ колонки 180°C; время удерживания 3,8 мин		
256 (3,90)	1030 ( $\nu\text{C—C}_{\Delta}$ ), 1370, 1440 ( $\delta\text{C—H}$ ),	1,15 кв. (1H, H <sup>c</sup> , JH <sup>c</sup> H <sup>a</sup> 9 Гц,
270 (3,13)	1490, 1595 ( $\nu\text{C—C}_{\text{ар}}$ ), 1730, 1735,	JH <sup>c</sup> H <sup>b</sup> 5 Гц); 1,46 кв. (1H, H <sup>b</sup> ,
277 (2,92)	1860, 1920 ( $\delta\text{C—H}_{\text{ар}}$ ), 2870, 2925,	JH <sup>b</sup> H <sup>a</sup> 6 Гц, JH <sup>b</sup> H <sup>c</sup> 5 Гц); 1,48 с.
	2960 ( $\nu\text{C—H}$ ), 3010, 3035, 3065	(3H, CH <sub>3</sub> ); 2,11 кв. (1H, H <sup>a</sup> , JH <sup>a</sup> H <sup>c</sup>
	( $\nu\text{C—H}_{\text{ар}}$ ).	9 Гц, JH <sup>a</sup> H <sup>b</sup> 6 Гц); 6,52—7,14 м.
		(10H, Ar—H)
Транс-изомер — выход 34,7%; $p_D^{20} = 1,5774$ ; содержание в смеси 51%; $t$ колонки 180°C; время удерживания 5,6 мин		
258 (3,40)	1030 ( $\nu\text{C—C}_{\Delta}$ ), 1380, 1440 ( $\delta\text{C—H}$ ),	1,04 с. (3H, CH <sub>3</sub> ); 1,08 м. (1H, H <sup>c</sup> );
270 (3,16)	1490, 1595 ( $\nu\text{C—C}_{\text{ар}}$ ), 1740, 1780,	1,37 кв. (1H, H <sup>b</sup> , JH <sup>b</sup> H <sup>a</sup> 10 Гц,
277 (2,95)	1850, 1920 ( $\delta\text{C—H}_{\text{ар}}$ ), 2880, 2930,	JH <sup>b</sup> H <sup>c</sup> 4 Гц); 2,29 кв. (1H, H <sup>a</sup> ,
	2960, 2980 ( $\nu\text{C—H}$ ), 3005, 3030,	JH <sup>a</sup> H <sup>b</sup> 10 Гц, JH <sup>a</sup> H <sup>c</sup> 6 Гц;
	3070 ( $\nu\text{C—H}_{\text{ар}}$ )	6,92—7,30 м. (10H, Ar—H)

характера на выход и соотношение изомеров циклопропановых углеводородов в реакции термоллиза азина ацетофенона. Азин и катализатор брали в молярном соотношении 20:1. Наличие циклопропановых углеводородов, количественные соотношения изомеров и общий выход исследуемых продуктов реакции определяли методом аналитической ГЖХ по времени удерживания индивидуальных изомеров, в качестве внутреннего стандарта применялся *n*-тетрадекан (табл. 1 и 2).

Как видно из табл. 2, природа основного катализатора практически не оказывает влияния на соотношение геометрических изомеров циклопропановых углеводородов в реакционной смеси, тогда как общий выход

продуктов реакции меняется в значительных пределах. Лучшие результаты дают сильные основания или сами щелочные металлы.

#### Экспериментальная часть

Стандартная методика термоллиза азина ацетофенона. В круглодонную колбу на 10 мл, снабженную обратным воздушным холодильником и термометром, помещали 2,36 г (0,01 моль) азина ацетофенона и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль катализатора. Колбу погружали в баню со сплавом Вуда, нагретую до 270°C и выдерживали при этой температуре 1 ч. После охлаждения содержимое колбы растворяли в 20 мл

Таблица 2

Влияние катализатора на выход и соотношение изомеров 1-метил-1,2-дифенилциклопропана

Катализатор	Количество катализатора, мг	Соотношение цис- и транс-изомеров	Общий выход изомеров	
			г	%
Металл натрия	34	32,8:67,2	0,016	0,74
Тет-бутилат калия	48	—	—	<0,1
Литий	11,5	33,0:67,0	1,590	76,5
Литий	3,5	32,4:67,6	1,670	80,3
Пероксид калия	28	32,0:68,0	0,028	1,3
» натрия	20	—	—	<0,1
» лития	12	—	—	<0,1
» бария	86	—	—	Нет
Фторид натрия	12	32,0:68,0	0,724	34,8
» калия	20	33,2:66,8	1,707	82,1
» лития	4	33,3:66,7	0,780	37,5
Гидрид алюминия	19	39,0:61,0	0,131	6,3
Оксид кальция	32	—	—	Нет
Амид натрия	20	34,0:66,0	0,236	11,6
Триметилсилил-амид натрия	78	33,0:67,0	0,052	2,5

хлороформа, к раствору прибавляли 0,05 моль н-тетрадекана и смесь исследовали методом ГЖХ.

ГЖХ анализы выполнялись на приборе «G-800» с использованием колонки 2мХ

×4 мм, при 5% SE-30 — на «Chezasorb» с зернением 0,25—0,30 мм, детектора катарометра при скорости газа-носителя (Н<sub>2</sub>) 40 мл/мин; температура колонки 180°C, испарителя 200°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И. И., Якущенко И. К., Дмитриев Л. Б. — Новый метод синтеза диарилзамещенных циклопропанов. — Журн. орг. хим., 1979, вып. 15, с. 89—95.

*Статья поступила 3 марта 1979 г.*

#### SUMMARY

Under the effect of basic catalysts and at 250—280°C thermolysis of acetophenone-azine produces a mixture of *cis*- and *trans*-1-methyl-1,2-diphenylcyclopropanes. It has been shown that the nature of the basic catalyst practically does not influence the ratio of geometrical isomers of cyclopropane hydrocarbons in the reaction mixture, whereas the total yield of reaction products varies considerably. Best results are obtained with strong bases or alkaline metals.