

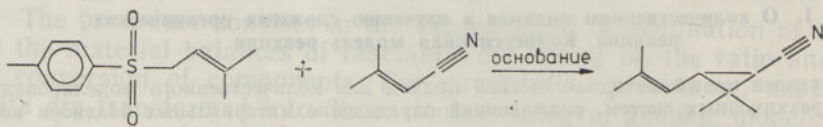
УДК 547.512

А. МААСАЛУ, Маре ХЕЙНВЯЛИ, Т. ВЯЛИМЯЭ, К. ЛЭЭТС

СИНТЕЗ 2,2-ДИМЕТИЛ-3-(2-МЕТИЛ-1-ПРОПЕНИЛ)ЦИКЛОПРОПАН-1-КАРБОНИТРИЛА

Интерес к производным 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбоновой кислоты (хризантемовой кислоты (ХК)) обусловлен поисками новых пиретроидных инсектицидов, которые в большинстве своем являются производными ХК [1]. Один из наиболее приемлемых методов синтеза этих соединений основывается на присоединении арилалкенилсульфона к производным 3-метил-2-бутеновой кислоты (реакция Михаэля) с последующим 1,3-элиминированием и циклизацией. Таким способом получены сложные эфиры ХК исходя из 1-метил-4-[(3-метил-2-бутенил)сульфонил]бензена (*n*-толилизопентенилсульфона) и сложных эфиров 3-метил-2-бутеновой кислоты в присутствии сильных оснований [2–8]. В качестве последних использовались *t*-бутилат натрия и калия, амид натрия, гидрид натрия, диметилсульфенилнатрия и метилат натрия. Процесс осуществлен в безводных апротонных растворителях — в тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде (ДМСО) [2–8]. Преимуществом обсуждаемого метода синтеза ХК и ее производных перед другими методами является селективное получение *транс*-изомеров (>90% [5]) ХК, более активных и экологически чистых инсектицидов, чем соответствующие *цис*-изомеры [1].

В патенте [2] заявлено также об использовании предложенного метода для получения 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрила (нитрила хризантемовой кислоты (НХК)), однако в описании надлежащих экспериментальных данных не приведено. В настоящей работе эта реакция изучена более подробно в целях выяснения возможности синтеза НХК исходя из вышеупомянутого сульфона и 3-метил-2-бутенонитрила по схеме:



Результаты и их обсуждение

В качестве реагентов использовали 1-метил-4-[(3-метил-2-бутенил)сульфонил]бензен, синтезированный из 3-метил-1-хлор-2-бутена и толилсульфоната натрия [2], и 3-метил-2-бутенонитрил, полученный по разработанному нами методу из ацетонитрила и ацетона [9]. Процесс проводили при нагревании реагентов в присутствии основания в ДМСО. Выход определяли на основе ГЖХ анализа продукта, перегнанного в вакууме.

В качестве оснований в опытах использовали сухой метилат натрия и 2-пропилат калия. В первом случае выход НХК достигал 50%, во втором — меньше (таблица).

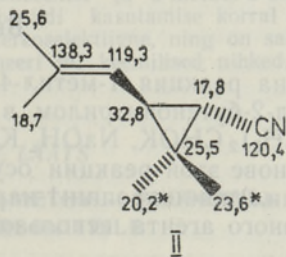
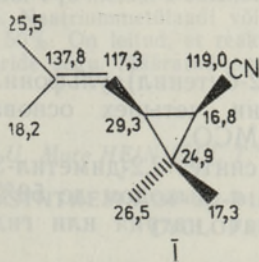
Результаты получения 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрила (нитрила хризантемовой кислоты) в реакции 1-метил-4-[(3-метил-2-бутил)сульфонил]-бензена (сульфона), 3-метил-2-бутенонитрила (нитрила) и основания

Основание	Исходное молярное соотношение		Темп., ± 2 °С	Время, ч	Выход НХК, %	Соотно- шение изомеров
	нитрил/ сульфон	основание/ сульфон				
CH ₃ ONa	1,0	1,0	70	2,0	13	1,0
"	2,0	2,5	70	2,0	21	1,0
"	3,0	2,5	65	2,0	51	1,2
(CH ₃) ₂ СНОК	3,0	2,5	65	1,0	37	1,1
NaOH	3,0	2,5	65	1,0	23	1,0
KOH	1,0	1,0	60	3,0	18	1,4
"	1,0	2,5	65	1,0	33	0,9
"	3,0	2,5	30	7,0	23	1,1
"	3,0	2,5	65	0,5	36	1,0
"	3,0	2,5	65	1,5	41	0,9
"	3,0	5,0	65	1,0	33	0,8
"	3,0	2,5*	70	1,0	50	1,1
"	3,0	2,5	75	1,0	33	0,8

* Гидроксид измельчен в ДМСО.

Учитывая, что 3-метил-2-бутенонитрил, в отличие от сложных эфиров 3-метил-2-бутеновой кислоты, сравнительно трудно поддается омылению, проводили также опыты, используя в качестве оснований NaOH и KOH. Как выяснилось, целевой НХК получается в обоих случаях, но в присутствии KOH выходы значительно выше (см. таблицу). Варьируя условия реакции (соотношение реагентов, температуру, время перемешивания), удалось получить НХК с таким же выходом (~50%), как с CH₃ONa. Условия процесса в обоих случаях совпадали, т.е. исходное соотношение сульфон:нитрил:основание составляло около 1:3:2,5, температура 60—70 °С, время реакции 1—2 ч.

Выделенные во всех опытах целевые продукты были подвергнуты ГЖХ анализу. Как выяснилось, во всех условиях образовалось по два изомера НХК примерно в эквимольных соотношениях (см. таблицу). Снимали ¹³С-ЯМР спектры их смеси и сравнивали экспериментальные химические сдвиги с расчетными и с известными для метилового эфира *цис*- и *транс*-ХК [10] и 2,2-диметил-3-циано-1-карбоновой кислоты [11]. На основании анализа можно было приписать изомерам синтезированного НХК химическое строение *цис*-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрила и *транс*-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрила (рисунк).



Химические сдвиги ядер ¹³С относительно тетраметилсилана, м. д.: I — *цис*-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрил; II — *транс*-2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрил.

* Химические сдвиги этих углеродов могут иметь обратные значения.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что изученный метод обеспечивает получение НХК с удовлетворительным выходом. При этом, кроме использованных при синтезе сложных эфиров ХК безводных алколюатов, в качестве щелочного агента может быть с успехом использован гидроксид калия. Однако, в отличие от синтеза ХК через сложные эфиры 3-метил-2-бутеновой кислоты, приводящего к преимущественному образованию *транс*-изомеров, при использовании нитрила образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров НХК. Это, по-видимому, обусловлено отсутствием у нитрила пространственных затруднений.

Выявленная нестереоспецифичность изученного нами процесса указывает на нецелесообразность его использования для синтеза *транс*-изомеров ХК и ее пиретроидных производных.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1-метил-4-[(3-метил-2-бутенил)сульфонил]бензен, перекристаллизованный из петролейного эфира, и свежеперегнанный 3-метил-2-бутенонитрил. Метилат натрия получали из метанола и металлического натрия и высушивали при вакуумировании ксилолом. 2-Пропилат калия готовили из 2-пропанола и КОН. Использовали продажные NaOH и KOH (85%), таблетки которых измельчали в ступке во время эксперимента.

ГЖХ анализ проводили на приборе «Хром 5» с ПИД, стеклянная колонка 24000×0,3 мм, жидкая фаза 1,2,3-три(2-цианэтокси)пропан, температура испарителя 230°C, термостата 90°C.

ИК-спектры снимали на приборе «Specord 75 IR».

¹³C-ЯМР спектры снимали на приборе AM-500 («Bruker», ФРГ) при 125,76 МГц в растворе CDCl₃, внутренний стандарт — тетраметилсилан.

2,2-Диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрил. В снабженную мешалкой и термометром колбу загружали 0,01 моля 1-метил-4-[(3-метил-2-бутенил)сульфонил]бензена и 0,03 моля 3-метил-2-бутенонитрила в 20 г ДМСО. Смесь нагревали при перемешивании и добавляли 0,025 моля основания и 10 г ДМСО. Перемешивание продолжали при 65±2°C в течение 2 ч. Смесь выливали в воду (100 мл, 20°C), нейтрализовали H₂SO₄ и экстрагировали диэтиловым эфиром (5×20 мл). Эфирный раствор промывали водой (5×10 мл) и высушивали над MgSO₄. После отгонки эфира продукт дистиллировали при 50—55°C/1 мм рт. ст. После повторной перегонки чистота продукта (смесь изомеров НХК) ~97%; *n*_D²⁰ 1,4690; ИК-спектр: 800, 850, 1120, 1380, 1460, 2230, 2920, 2970 см⁻¹. Физико-химические характеристики продукта практически совпадают с известными для смеси изомеров НХК [12].

Выводы

1. Изучена реакция 1-метил-4-[(3-метил-2-бутенил)сульфонил]бензена с 3-метил-2-бутенонитрилом в присутствии четырех оснований — CH₃ONa, (CH₃)₂СНОК, NaOH, KOH — в ДМСО.

2. На основе этой реакции осуществлен синтез 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбонитрила с выходом до 50%, в качестве основного агента использован метилат натрия или гидроксид калия.

3. Показано, что в ходе реакции образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров и процесс, в отличие от синтеза сложных эфиров 2,2-диметил-3-(2-метил-1-пропенил)циклопропан-1-карбоновой кислоты, протекает нестереоселективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arlt, D., Jautelat, M., Lantzsch, R. Synthesen von Pyrethroidsäuren // *Angew. Chem.*, 1981, 93, N 9, 719—840.
2. ROUSSEL-UCLAF. Procédé de préparation de dérivés du cyclopropane et produits obtenus au cours de ce procédé. — Brevet d'invention (France), N 1.488.209, 1967; 1-re Addition au Brevet d'invention N 1.488.209, N 90.564, 1968; Мартель Ж., Юин Ч., Тороманов Э., Номин Ж. Способ получения транс-хризантемовой кислоты // Пат. СССР № 234 256, 1968.
3. Martel, J., Huynh, C., Toromanoff, E., Nominé, G. Synthèse de l'acide chrysanthémique. I. Accès aux β -thionones et β -thianols dioxyde — 1,1, par l'emploi des dialcoyl-sulfones. Application à la préparation de la β , β -diméthyl- γ -isobutényl- γ -butyrolactone // *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, N 3, 982—985.
4. Martel, J., Huynh, C. Synthèse de l'acide chrysanthémique. II. Accès stéréosélectif au (\pm) trans chrysanthémate d'éthyle // *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, N 3, 985—986.
5. Campbell, R. V. M., Crombie, L., Findley, D. A. R., King, R. W., Pattenden, G., Whiting, D. A. Synthesis of (\pm)-presqualene alcohol, (\pm)-prephytoene alcohol, and structurally related compounds // *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1975, N 10, 897—913.
6. Андреева Л. Н., Перлова Т. Г., Негребецкий В. В., Дымова С. Ф., Королева Т. И., Швецова-Шиловская К. Д., Промоненков В. К. Некоторые особенности протекания процесса получения эфиров 3,3-диметил-2-(2-метил-1-пропенил)-1-циклопропанкарбоновой кислоты // *Ж. орг. хим.*, 1981, 17, вып. 9, 2017—2018.
7. Андреева Л. Н. Изучение основных закономерностей реакции образования эфиров хризантемовой кислоты. Автореф. канд. дис. М., 1982.
8. Андреева Л. Н., Чимнишян А. Л., Морозова Т. Н., Перлова Т. Г., Швецова-Шиловская К. Д., Промоненков В. К. Изучение основных закономерностей реакции образования метилового эфира хризантемовой монокарбоновой кислоты // *Пестициды и их применение*. М., 1983, 48—55.
9. Маасалу А., Вялимяэ Т., Лыйвеке И., Тенг С., Лээтс К. Синтез некоторых гидроксидов и ненасыщенных алифатических нитрилов // *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1988, 37, № 4, 248—254.
10. Crombie, L., King, R. W., Whiting, D. A. Carbon-13 magnetic resonance spectra. Synthetic presqualene esters, related cyclopropanes, and isoprenoids // *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1975, N 10, 913—915.
11. De Vos, M. J., Krief, A. Simple synthetic route to chrysanthemic acid and hemicaronic aldehyde // *Tetrahedron Lett.*, 1979, N 21, 1891—1892.
12. Harper, S. H., Sleep, K. C. The chrysanthemumcarboxylic acids. VIII. A modified route to the chrysanthemic acids // *J. Sci. Food Agric.*, 1955, N 6, 116—120.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/IV 1989

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

A. MAASALU, Mare HEINVÄLI, T. VALIMAE, K. LAATS

2,2-DIMETÜÜL-3-(2-METÜÜL-1-PROPENUÜL)TSÜKLOPROPAAN-1-KARBONITRIILI SÜNTEES

On uuritud 2,2-dimetüül-3-(2-metüül-1-propenuül)tsüklopropaan-1-karbonitriili sünteesi 1-metüül-4-[(3-metüül-2-butenüül)sulfonyl]benseenist ja 3-metüül-2-buteennitriilist aluse toimel. Naatriummetülaadi või kaaliumhüdrosiidi kasutamise korral oli produkti saagis kuni 50%. On leitud, et reaktsioon pole stereoselektiivne, ning on saadud *cis*- ja *trans*-isomeeride segu. Määratud on mõlema isomeeri ^{13}C keemilised nihked.

A. MAASALU, Mare HEINVÄLI, T. VALIMAE, K. LAATS

SYNTHESIS OF 2,2-DIMETHYL-3-(2-METHYL-1-PROPENYL)-CYCLOPROPANE-1-CARBONITRILE

Synthesis of 2,2-dimethyl-3-(2-methyl-1-propenyl)cyclopropane-1-carbonitrile from 1-methyl-4-[(3-methyl-2-butenyl)sulfonyl]benzene and 3-methyl-2-butenitrile in the presence of a basic agent was studied. Using CH_3ONa or KOH , a product was isolated with yields up to 50%. The reaction is not stereoselective, and a mixture of *cis*- and *trans*-isomers was obtained. ^{13}C chemical shifts of both isomers were assigned.