

Adrian Zając^{a,b}Tomasz Girek^aJózef Drabowicz^{a,b}

^aInstytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza,
42 – 200 Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15, t.girek@ajd.czyst.pl

^bCentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk, Zakład Chemii Heteroorganicznej 90 – 363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112, dbaj@bilbo.cbmm.lodz.pl

Syntetycznie użyteczne reakcje pochodnych cyklopropenu

Streszczenie: Omówiono metody syntezy i reaktywność pochodnych cyklopropenu posiadających boczne łańcuchy węglowe, podstawniki metaloorganiczne i podstawniki chinonowe. Przedyskutowano również niektóre ich właściwości.

Słowa kluczowe: cyklopropen, cyklopropenon, ferrocenylocyklopropen, chinocyklopropen, cykloaddycja.

Cyklopropen, stanowiący najmniejszą znaną strukturę pośród nienasyconych połączeń karbocyklicznych, został po raz pierwszy otrzymany przez Demajnova i Dojarenko jako produkt reakcji eliminacji Hofmanna wodorotlenku trimetylocyklopropyloamoniowego [1]. Jest on bardzo reaktywnym gazem, gwałtownie polimeryzuje i nie może być przechowywany nawet w temperaturze -78°C ; z bromem reaguje z utworzeniem 1,2-dibromocyklopropanu [1,2]. Cyklopropen i jego pochodne stosuje się często jako dienofile [3].

1. Pochodne cyklopropenu zawierające boczne grupy węglowodorowe

Od opisanie 1-metylocyklopropenu (1-MCP) jako inhibitora działania etylenu ukazało się ponad 100 prac przedstawiających jego zastosowania oraz dyskutujących mechanizm hamowania aktywności etylenu. 1-MCP jest uważany za czynnik blokujący receptory etylenu w organizmach roślinnych. Powinowactwo 1-MCP do receptora jest ok. 10 razy większe niż etylenu [4].

Węglowodory cyklopropenyloetylenowe można otrzymać dwiema ogólnymi metodami. Pierwsza z nich oparta jest na dehydratacji alkoholi drugorzędowych uzyskanych z ketonów cyklopropenyloalkilowych działaniem związków Grignarda. Alternatywna procedura wykorzystuje metodę hydrazynową Kishnera podwójnie nienasyconych ketonów jako substratów [1].

Alkenylo- i alkinylocyklopropeny otrzymano z wybranych pochodnych cyklopropanu funkcjonalizowanych podstawnikami krzemooorganicznymi i halogenami działaniem pochodnych metaloorganicznych, następnie przekształcając powstałe układy cyklopropanowe w struktury nienasycone w oparciu o reakcje eliminacji (Schemat 1 i 2, Równ. 1) [5].

Kluczowym produktem pośrednim w syntezie 3-monopodstawionych alkenylo- i alkinylo pochodnych był aldehyd **1**, otrzymany z (*E*)-3-trimetylosililo-2-propen-1-olu **2**. Alkohol allilowy **2** po addycji chlorokarbenu tworzy cyklopropan **3**, który po hydrolizie i następnym utlenieniu przechodzi w aldehyd **1** stanowiący dość trwałą ciecz. Aldehyd **1** przekształcono łatwo w kilka nienasyconych analogów:

1) termoliza aldehydu **1** we wrzącym THF w obecności katalizatora tytanowego prowadzi do winylocyklopropanu **4** (Schemat 1);

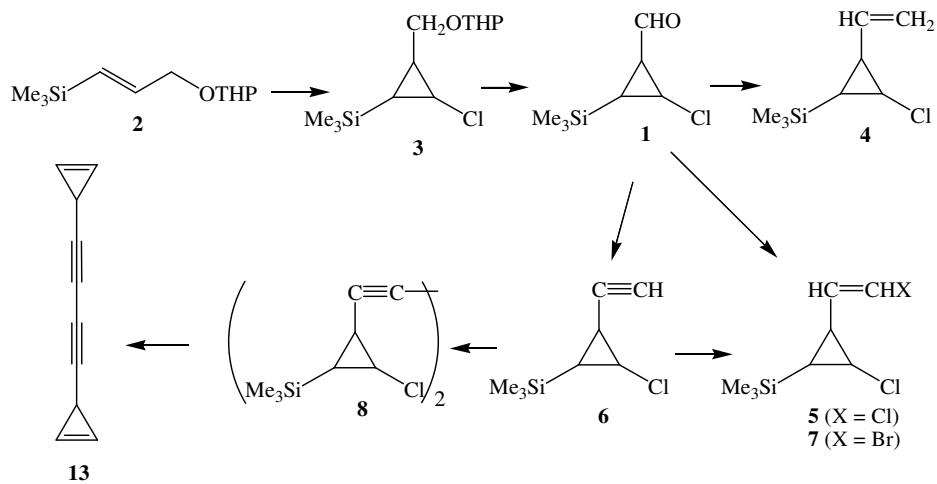
2) olefinacja Wittiga z chlorometylenotrifenylofosforanem daje pochodną etylenową **5** jako mieszaninę izomerów (Schemat 1);

3) użycie procedury Corey'a – Fucha prowadzi w łatwy sposób do alkinu **6**, który przekształcono w mieszaninę izomerów bromoalkenu **7** w trzyetapowej reakcji Browna – Gupta. Alkin **6** poddano oksydacyjnej dimeryzacji Hay'a, otrzymując **8** (Schemat 1) [5].

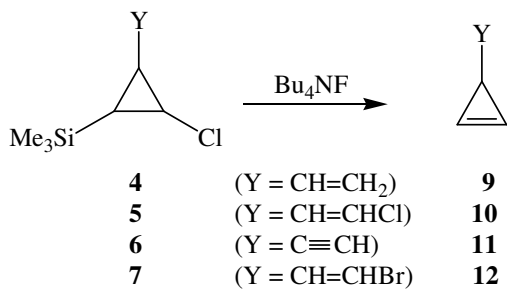
Wspomagane fluorkiem tetrabutylamoniowym przekształcenie związków **4–6** prowadziło do cyklopropenów **9–11**. Niespodziewanie w tych samych warunkach eliminacja związku **7** dawała wyłącznie cyklopropen **11**. Jednak po ochłodzeniu układu reakcyjnego do -20°C dominującym produktem stał się **12** (Równ. 1). Eliminacja **8** w DMSO za pomocą CsF prowadziła do otrzymania małych ilości bis-acetyleny **13** (Schemat 1). Próby jego wyizolowania przebiegały z utworzeniem produktów polimerycznych, które zapalały się na szpatelce podczas wydzielania ze środowiska reakcji [5].

Gdy 2-trimetylosililo-2-propen-1-ol **14** poddawano takiej samej sekwencji reakcji, otrzymano odpowiednie 1-etenylo- **15** i 1-etynylo-2-chlorocyklopropylosilany **16**, przechodzące po dehalogenosililowaniu w cyklopropeny **17** i **18** (Schemat 2).

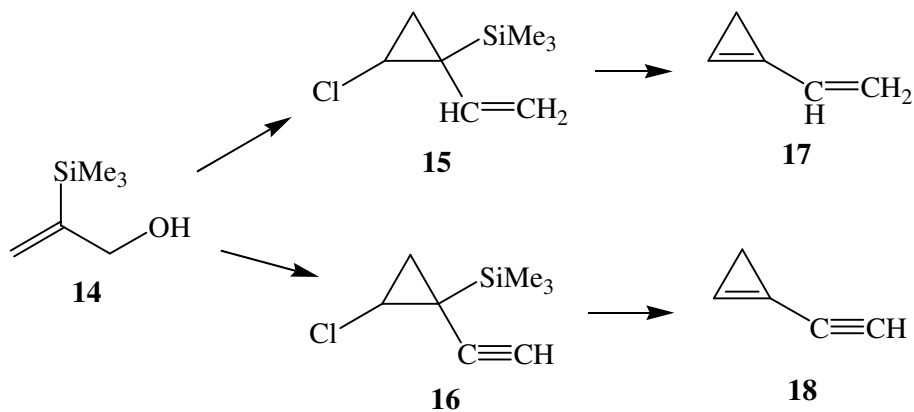
W przeciwieństwie do związków **9–12** cyklopropeny **17** i **18** były bardzo reaktywne, nawet w temperaturze -78°C [5].



Schemat 1

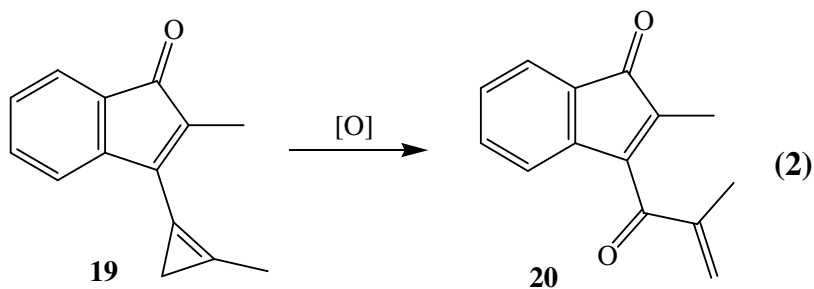


(1)

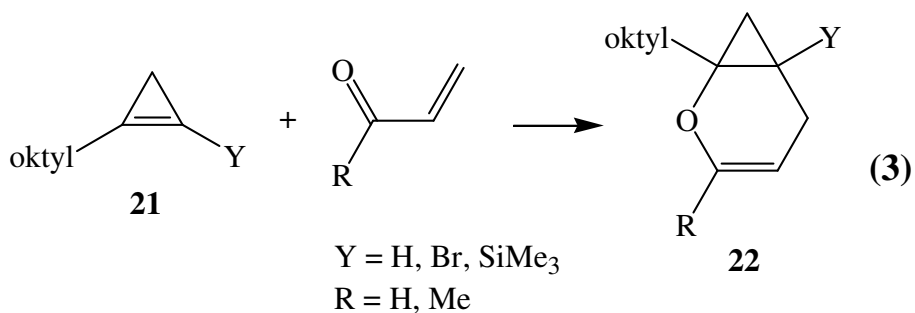


Schemat 2

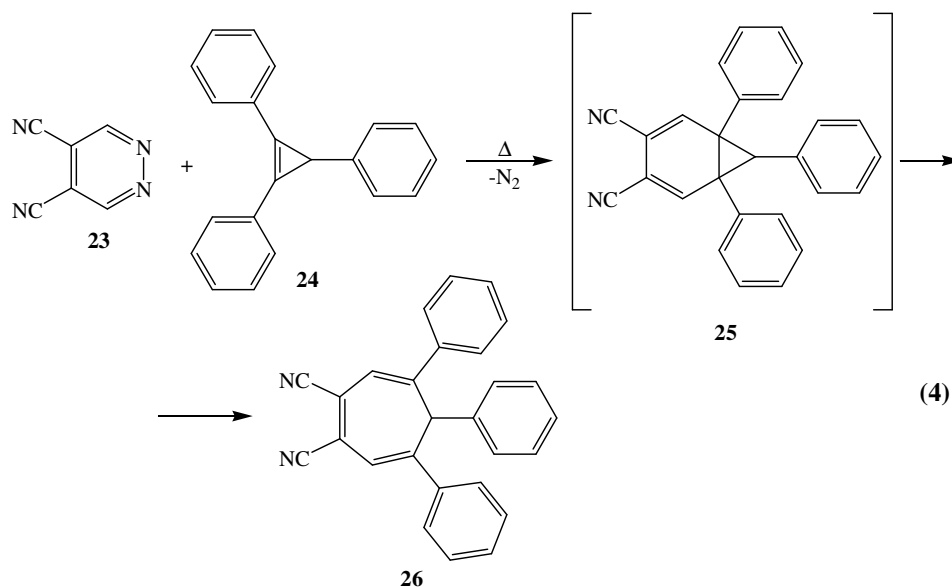
Znane jest otwieranie pierścienia cyklopropenów prowadzące do tworzenia odpowiednich enonów w reakcji z tlenem, w ten sposób indenon **19** przechodzi w enon **20** (Równ. 2) [3].



Jak wspomniano wcześniej, istnieje wiele przykładów cykloaddycji cyklopropenów do dienów, w wielu przypadkach przebiegającej nawet w temperaturze pokojowej lub niższej. Np. w reakcji podstawionych cyklopropenów **21** z enonami: metylowinyloketonem lub akroleiną, w 20°C powstają cykloaddukty **22** (Równ. 3) [3].



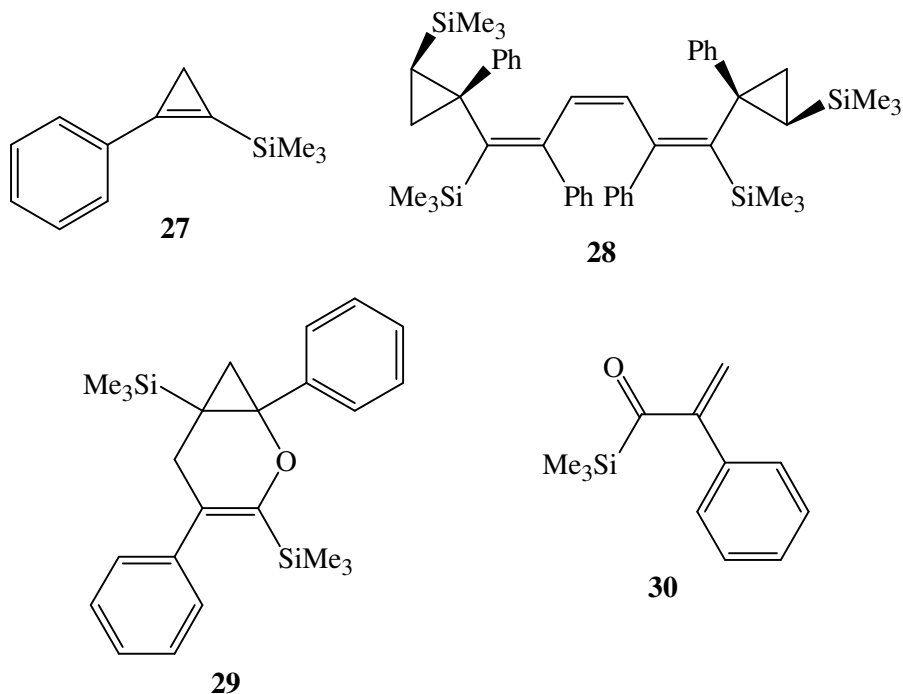
Reakcja 4,5-dicyjanopirydazyny **23** z 1,2,3-trifenylocyklopropenem **24** prowadzi w wyniku [4+2] cykloaddycji do bicyklicznego związku **25**; jest to produkt pośredni, który ulega ekspansji pierścienia, z utworzeniem 3,4-dicyjano-1,6,7-trifenylocyklohepta-1,3,5-trienu **26** (Równ. 4) [6].



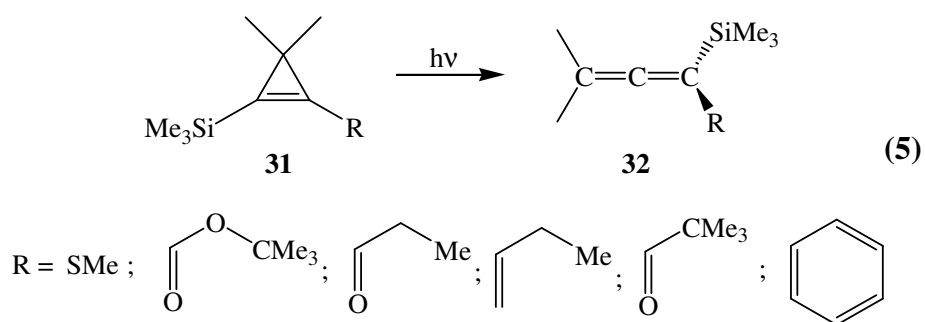
2. Pochodne cyklopropenu funkcjonalizowane podstawnikami metaloorganicznymi

Podczas trzytygodniowego przechowywania pod próżnią 1-fenylo-2-trimetylosililocyklopropen **27** przekształca się w krystaliczny tetramer **28** z dobrą wydajnością. Zaobserwowano również, że przy przechowywaniu związku **27** w temperaturze 5^oC przez dłuższy czas na powietrzu, otrzymywano inną substancję krystaliczną. Jej budowa została potwierdzona jako **29** dzięki badaniom rentgenowskim [3].

Związek **29** jest najprawdopodobniej produktem [4+2]cykloaddycji cyklopropenu **27** i enonu **30**, tworzącego się przez utlenianie związku **27** tlenem zaabsorbowanym z powietrza [3].



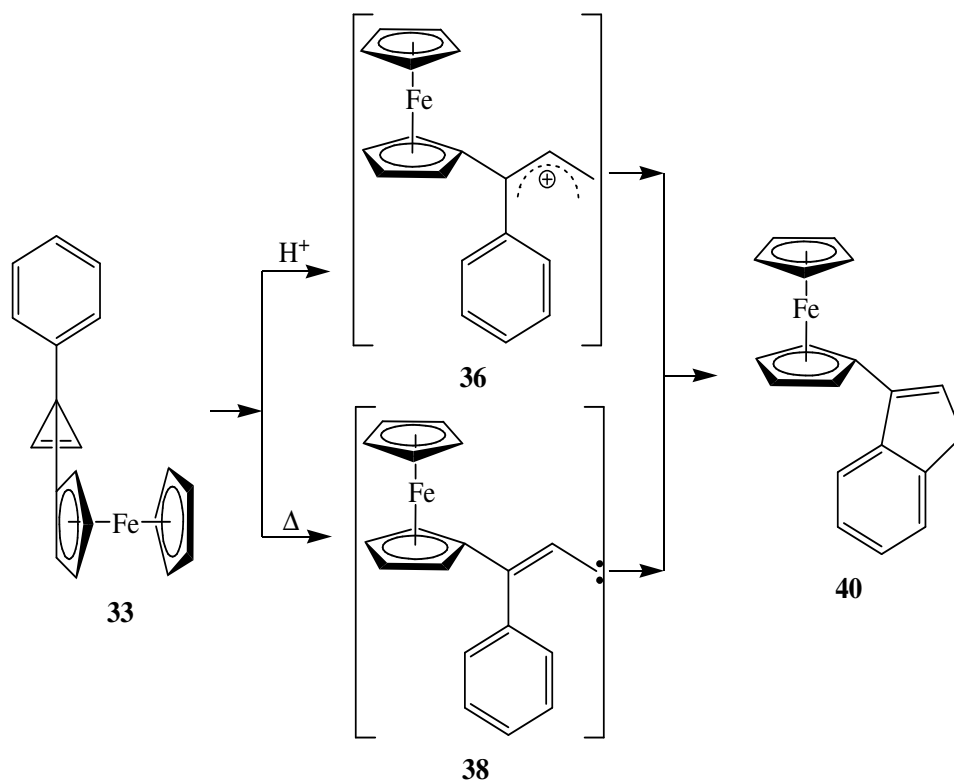
Opisano także sześć trimetylosililopodstawionych cyklopropenów **31**, które przekształcono w odpowiednie allenylosilany **32** z wydajnością powyżej 90% w wyniku bezpośredniej fotolizy (Równ. 5). Ta konwersja cyklopropenu do allenu charakteryzuje się interesującą fotochemią i stanowi potencjalną drogę otrzymywania użytecznych allenylosilanów [7].



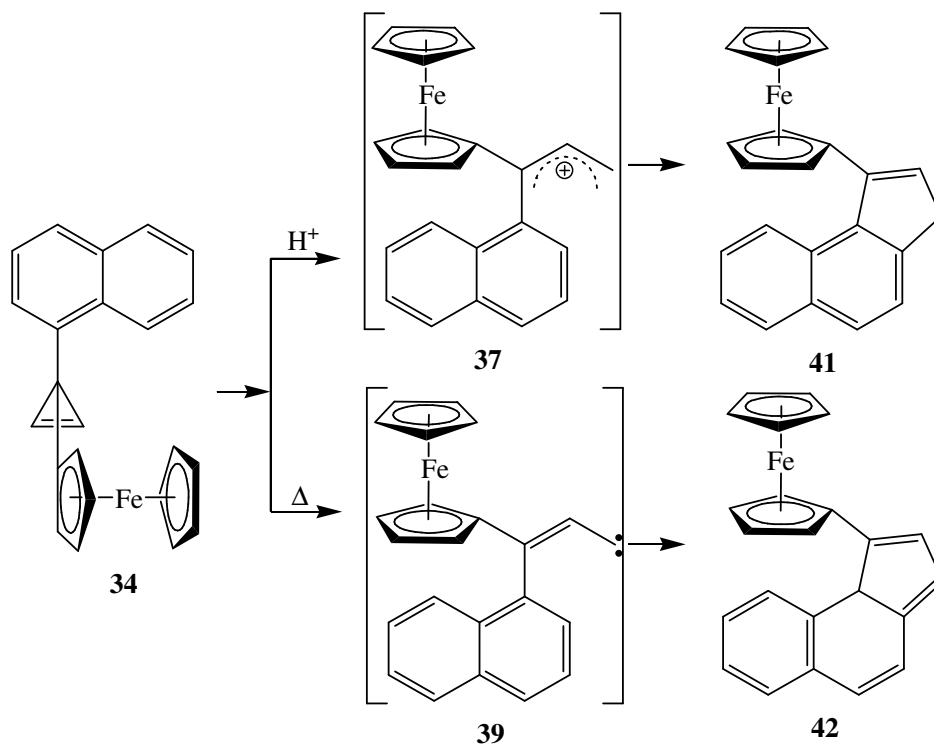
Ostatnio opisano również syntezę krystalicznych 3-fenyl-, 3-(1-naftylo)- i 3-izopropyl-3-ferrocenylocyklopropenów (odpowiednio **33**, **34** i **35**) oraz ich budowę przestrzenną i charakterystyczne przemiany chemiczne [8, 9].

Oddziaływania przestrzenne orbitali molekularnych fragmentów etylenowych i arylowych w związkach **33** i **34** decydują o stereoselektywności ich wewnątrzcząsteczkowych przekształceń. Związki te ulegają łatwo pod wpływem kwasów lub podwyższonej temperatury otwarciu pierścienia trójczłonowego, tworząc odpowiednio kationy ferrocenyloallilowe **36** i **37** lub karbenoidowe produkty pośrednie **38** i **39**, które przekształcają się w pochodne **40**, **41** i **42** (Schematy 3 i 4) [8, 9].

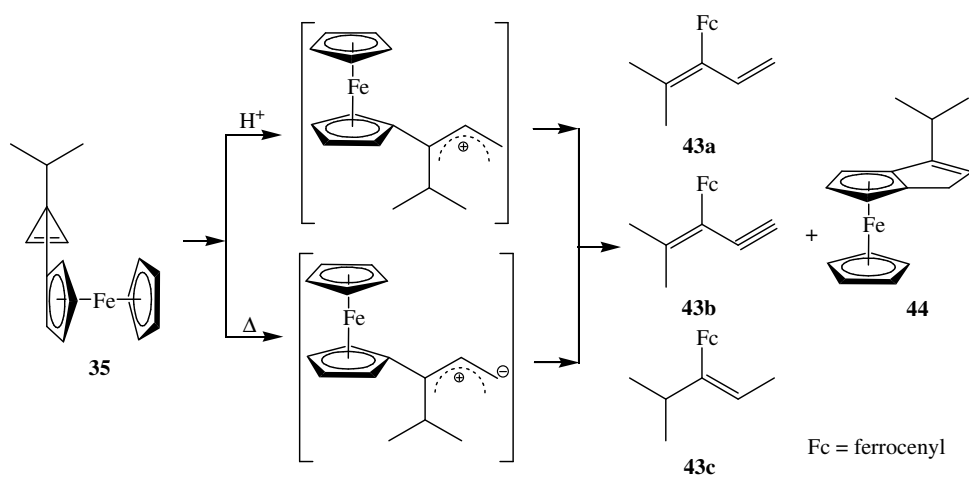
W związku **35** orbitale molekularne fragmentu etylenowego trójczłonowego pierścienia nie mogą oddziaływać z orbitalem cyklopentadienowego pierścienia ferrocenu; brak tego oddziaływania jest powodem powstawania liniowych produktów **43 a-c** w trakcie wewnątrzcząsteczkowego przekształcenia (Schemat 5). Godne uwagi jest jednak to, że 3-izopropyl-1*H*-cyklopentaferrocen **44** tworzy się jako produkt uboczny [9].



Schemat 3.



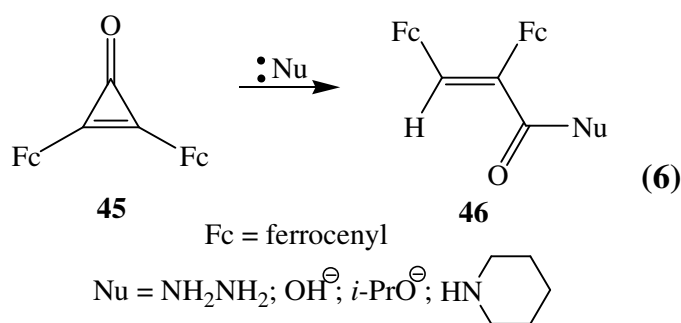
Schemat 4.



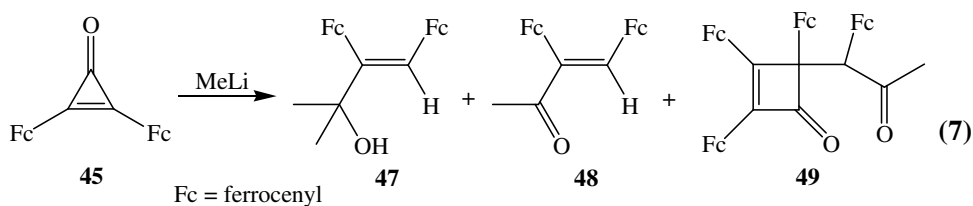
Schemat 5.

Ferrocenylopodstawione cyklopropenony nie były, jak dotąd, dokładnie zbadane. Syntezę 2,3-diferrocenylocyklopropenonu **45** przeprowadzono po raz pierwszy z niską wydajnością w 1975 roku stosując niskotemperaturowe alkilowanie ferrocenu tetrachlorocyklopropenem w obecności AlCl_3 [10].

Dostępność i trwałość 2,3-diferrocenylocyklopropenonu **45** pozwoliła zbadać jego przekształcenia chemiczne. Okazało się, że związek ten pod wpływem odczynnika nukleofilowego łatwo ulega otwarciu trójczołowego pierścienia, z utworzeniem pochodnych kwasu *cis*-2,3-diferrocenyloakrylowego **46** (Równ. 6) [10].

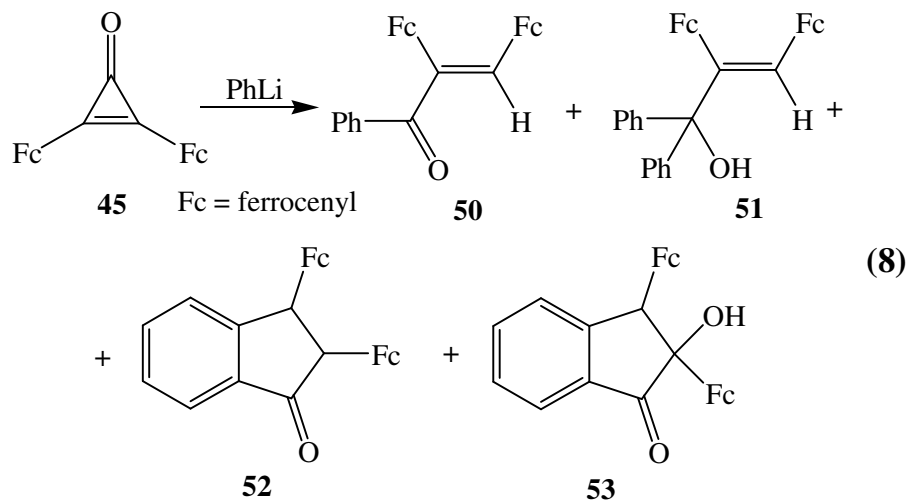


Stwierdzono również, że **45** reaguje z nadmiarem metylolitu dając mieszaninę produktów, której głównymi składnikami były: alkohol **47**, 3,4-diferrocenylobut-3-en-2-on **48** i 2,3,4-triferrocenylo-4-(1-ferrocenylo-2-oksopropilo)cyklobutenon **49** (Równ. 7) [10].



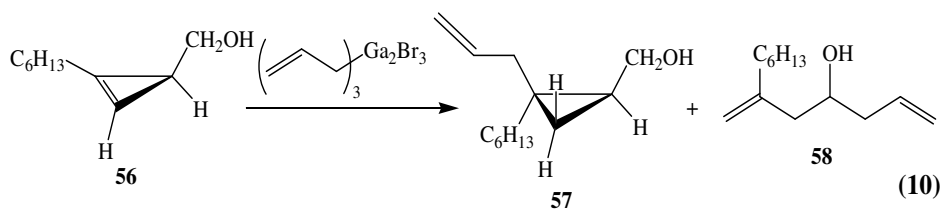
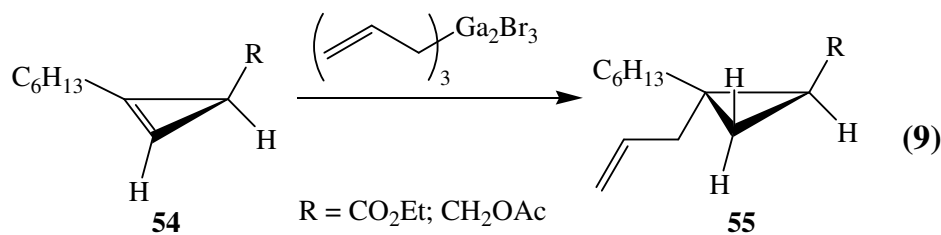
Związki **46** i **47** są interesujące ze względu na ich reaktywność chemiczną potencjalną możliwość użycia jako molekularnych bloków budulcowych oraz w dziedzinie chemii supramolekularnej jako przełączników redoksowych [10].

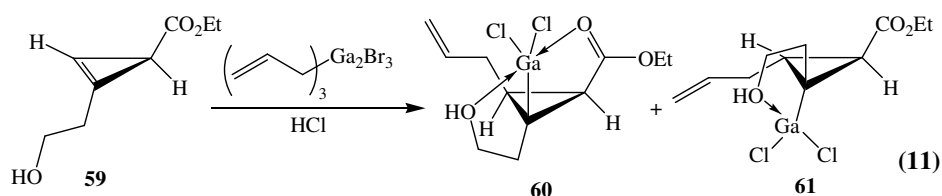
Również reakcja 2,3-diferrocenylocyklopropenonu **45** z fenylolitem daje kilka produktów, między innymi keton **50**, alkohol **51**, 2,3-diferrocenyloindan-1-on **52** i 2,3-diferrocenylo-2-hydroksyindan-1-on **53** (Równ. 8) [10].



W odróżnieniu od nieaktywnych wiązań podwójnych węgiel – węgiel, wiązanie podwójne cyklopropenu łatwo ulega reakcjom karbometalowania, przykładem może być reakcja allilogalowania seskwibromkiem allilogalu (Równ. 9-11) [11].

Cyklopropeny **54** w reakcji allilogalowania tworzą z dobrą wydajnością produkty **55**, z pełną regio- i stereoselektywnością (Równ. 9). Z 3-hydroksymetylocyklopropenu **56** w wyniku otwarcia pierścienia powstaje, oprócz analogicznego produktu **57**, także produkt **58** (Równ. 10). Reakcja (2-hydroksyetylo) cyklopropenu **59** prowadzi do dwóch interesujących produktów **60** i **61** (Równ. 11) [11].



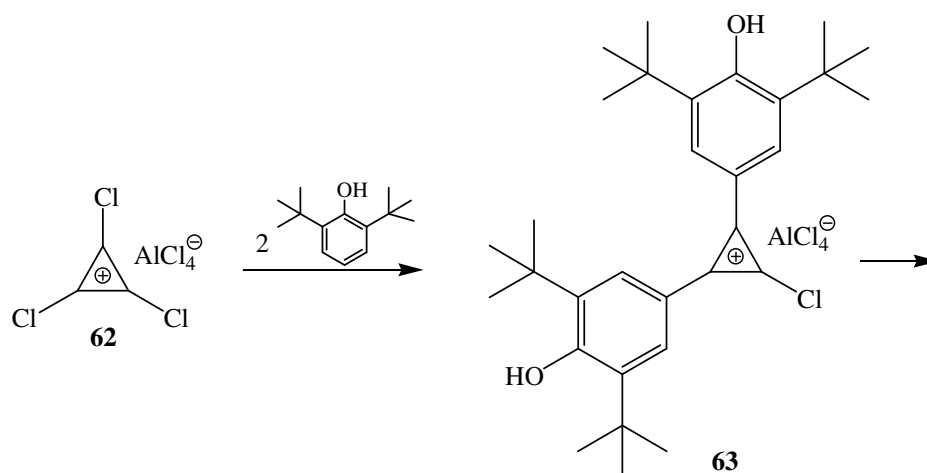


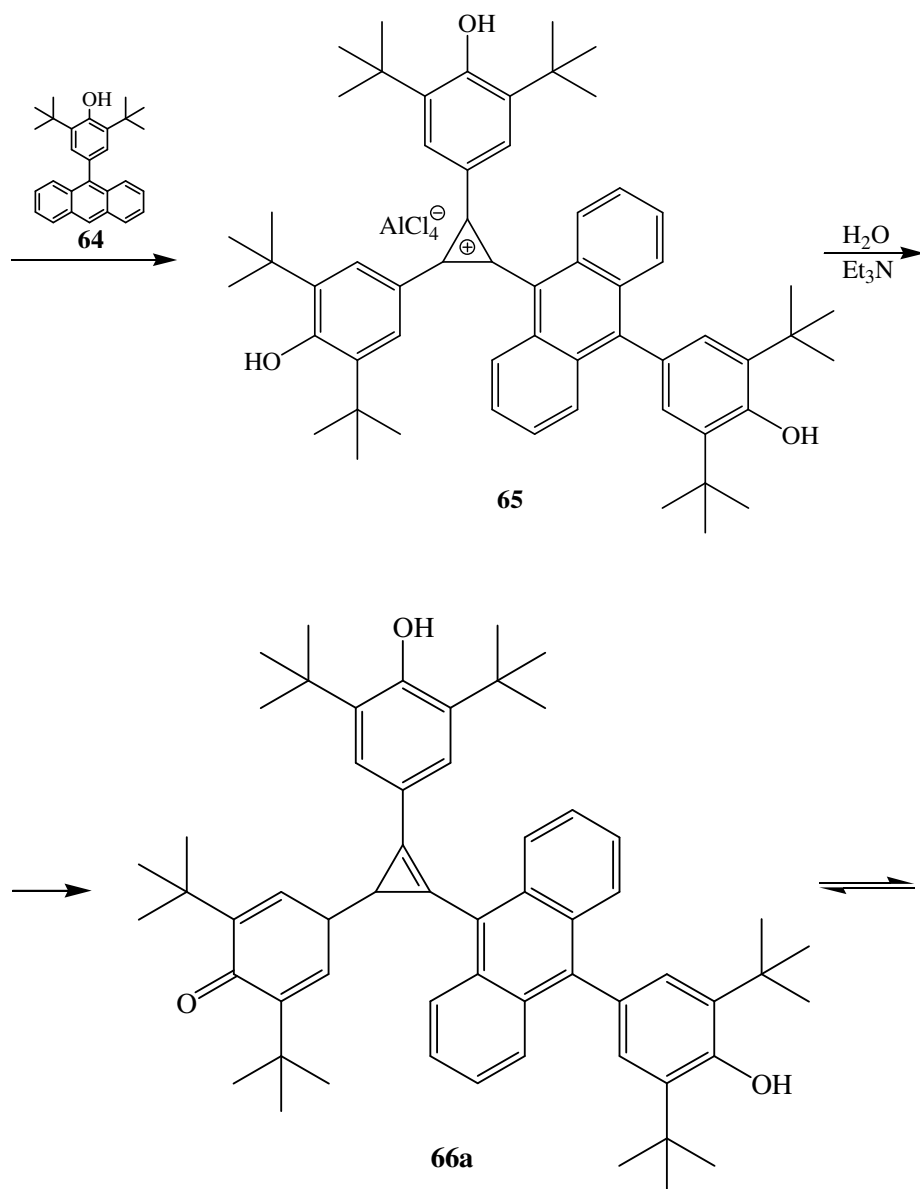
3. Chinonowe pochodne cyklopropenu

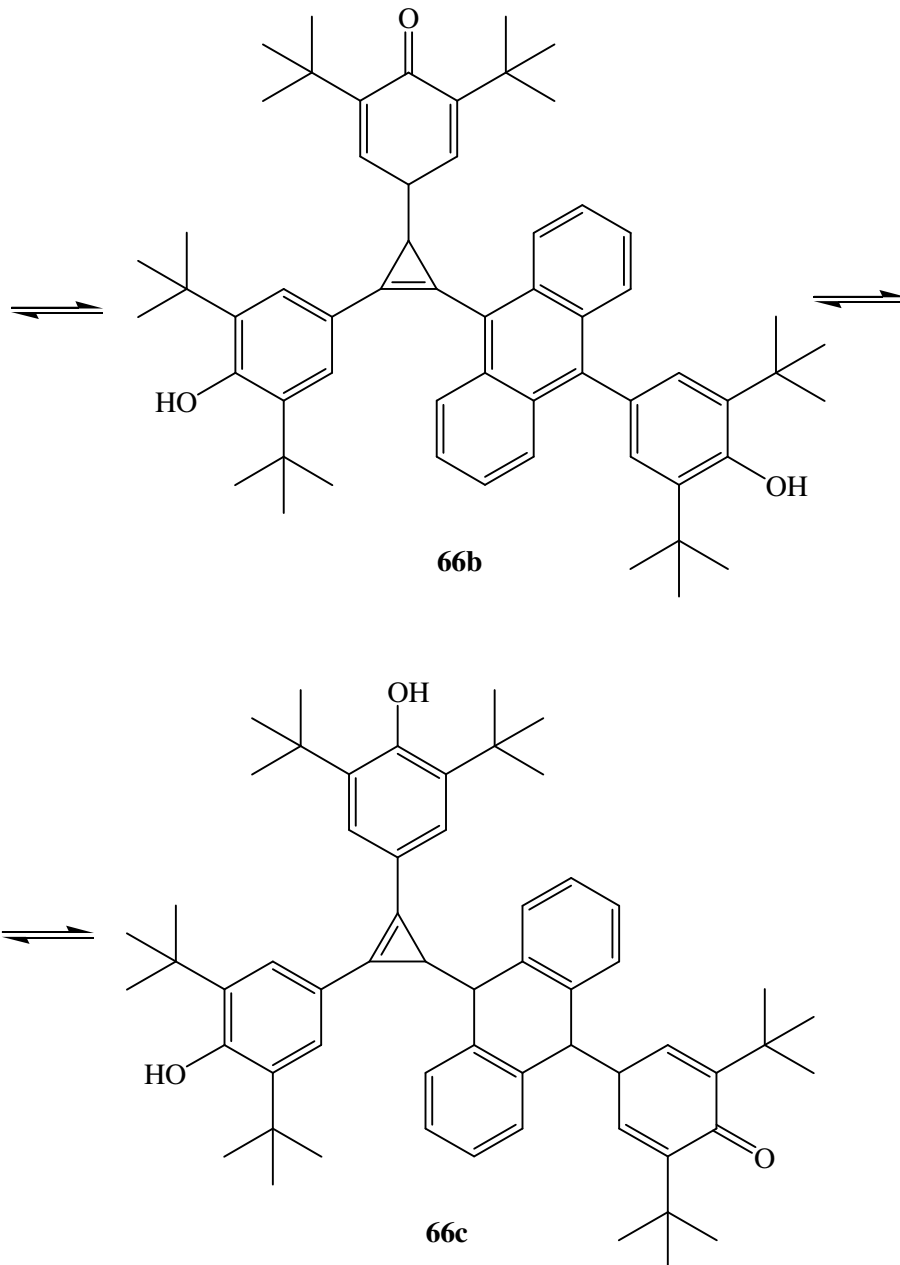
Chinocykloalkeny wykazują intensywne, niskoenergetyczne przejścia elektronowe i są potencjalnie użyteczne jako barwniki, fotoprzewodniki i materiały fotograficzne [12].

Antrylofenol **64** został użyty do syntezy związku **66**. W tym celu jon trichlorocyklopropaniowy **62** poddano reakcji z 2,6-di-*t*-butylofenolem otrzymując sól **63**. Następnie działaniem antrylofenolu **64** otrzymano i wyizolowano stosując chromatografię kolumnową związek **66**. Ta ostatnia reakcja przebiega poprzez produkt pośredni **65** (Schemat 6) [12].

Związek **66** istnieje w trzech formach tautomerycznych: dwóch równoważnych formach chinonowych **66 a, b** i w formie antrachinonowej **66c** (Schemat 6) [12].

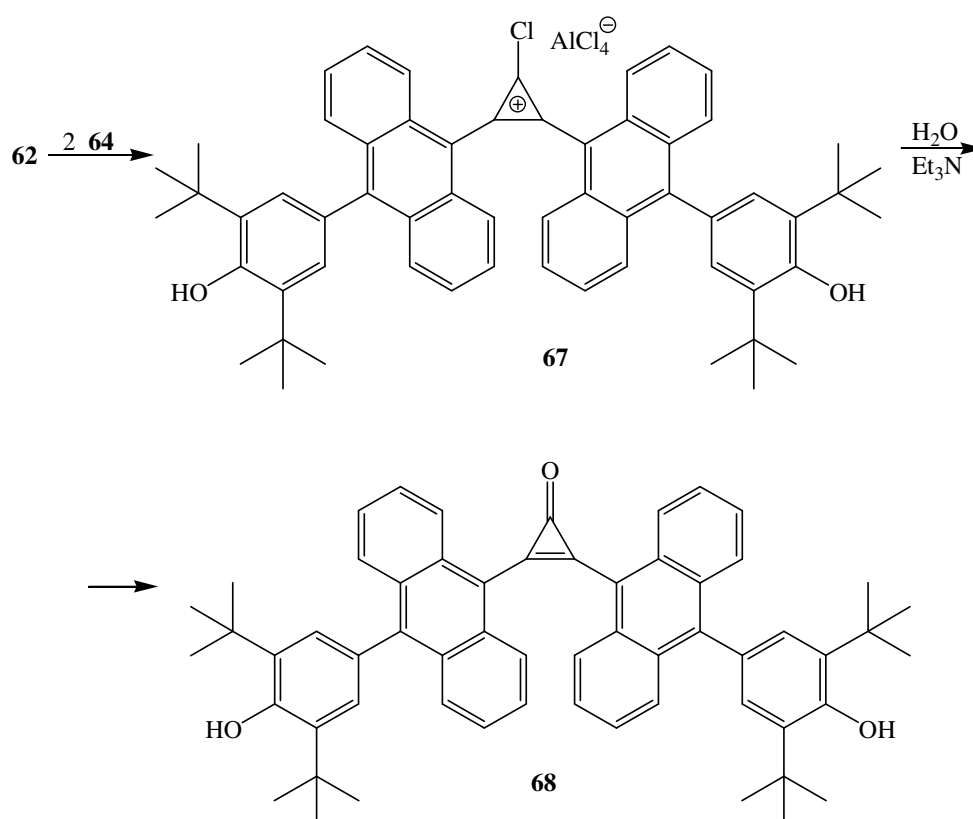






Schemat 6.

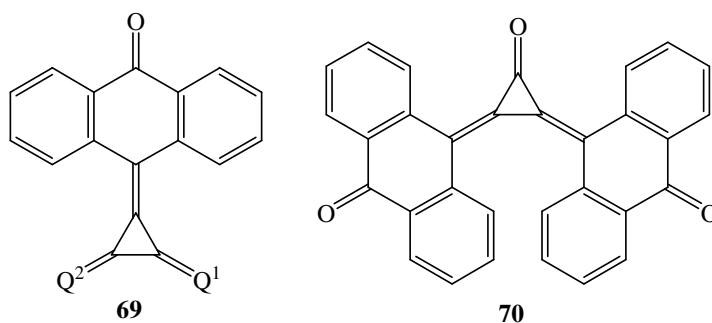
Syntezę związku **68**, zawierającego dwie grupy antrylofenolowe, przeprowadzono poprzez przyłączenie dwóch cząsteczek antrylofenolu **64** do kationu **62**, a następnie hydrolizę w środowisku zasadowym pośredniego związku **67** (Schemat 7). Cyklopropenon **68** jest pomarańczowym proszkiem, rozkładającym się w temperaturze 195°C [12].



Schemat 7.

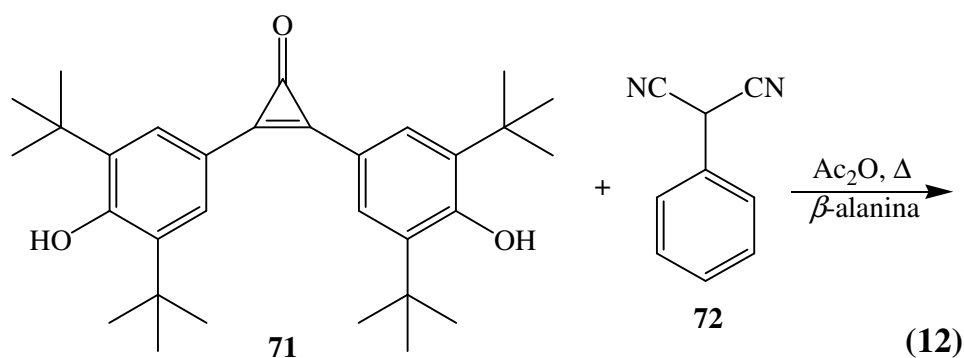
Tris(9-antrono-10-ylideno)cyclopropan **69c** otrzymano w reakcji Friedela – Craftsa 9-metoksyantracenu z tetrachloroglinianem trichloropropeniowym, następnie demetylując i utleniając uzyskany bis(9-hydrokso-10-antrylo)-cyclopropenylidenoantron. Odpowiednie trichinocyclopropeny z jedną lub dwiema grupami antrachinonowymi zastąpionymi przez grupy 4-okso-3,5-di-*t*-butylo-2,5--cykloheksadieno-1-ylidenu **69a,b** uzyskano w wyniku jednoetapowej addycji 9-metoksyantracenu i 2,6-di-*t*-butylofenolu [13].

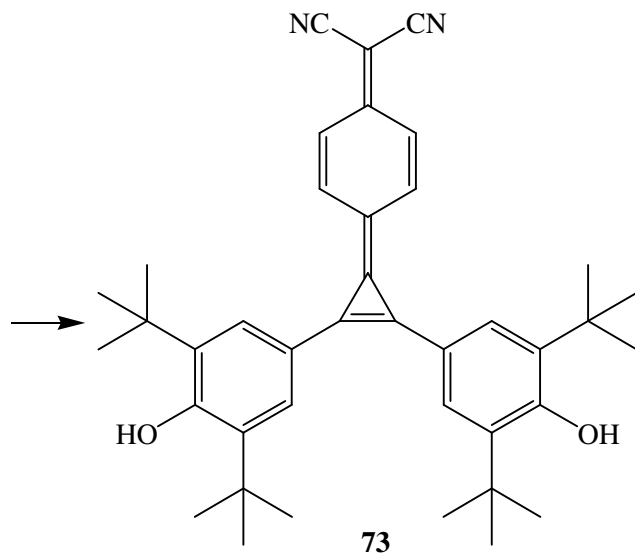
W analogicznej reakcji 9-metoksyantracenu z tetrachloroglinianem trichloropropeniowym powstaje 2,3-bis(9-antrono-10-ylideno)cyklopropanon **70** [13].



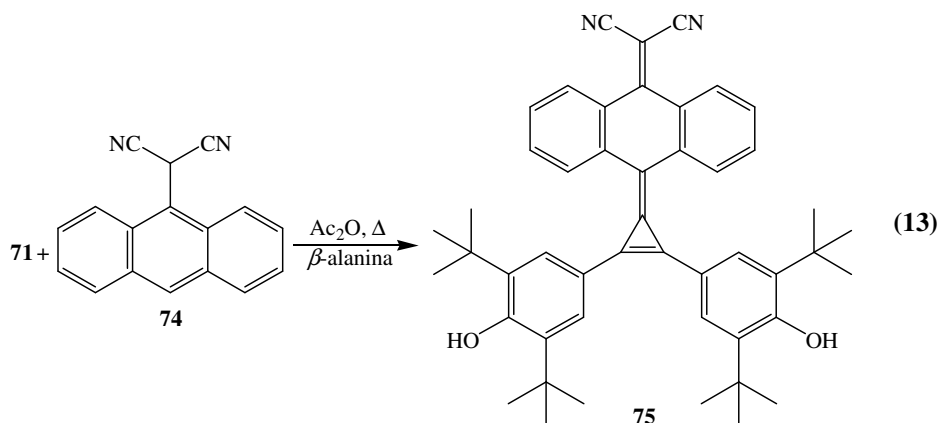
- a: $Q^1 = Q^2 = 4\text{-okso-3,5-di-}tert\text{-butylo-2,5-cykloheksadieno-1-yliden}$,
 b: $Q^1 = 9\text{-antrono-10-yliden}$, $Q^2 = 4\text{-okso-3,5-di-}tert\text{-butylo-2,5-cykloheksadieno-1-yliden}$,
 c: $Q^1 = Q^2 = 9\text{-antrono-10-yliden}$.

W celu otrzymania związku **73** fenylmalononitryl **72** potraktowano diarylocyklopropenonem **71** we wrzącym bezwodniku octowym w obecności katalitycznej ilości amfoterycznej β -alaniny (Równ. 12). Związek **73** jest pomarańczowym ciałem stałym, rozkładającym się powyżej 250°C , a istnieje, podobnie jak **66**, w trzech formach tautomerycznych [14].



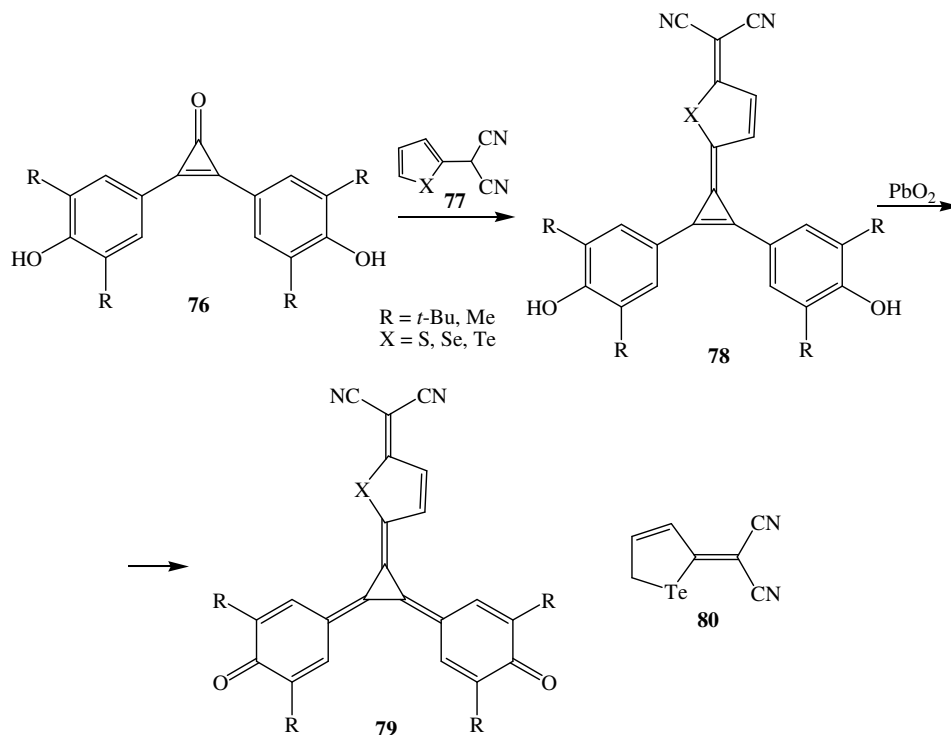


Pochodną **75** otrzymano, używając 6-(dicyjanometylo)antracen **74** zamiast fenylomalononitrylu (Równ. 13), jako czerwone kryształy o temperaturze rozkładu powyżej 270°C. Pochodna **75** wykazuje tautomerię podobnie jak związki **66** i **73** [14].



W podobny sposób otrzymano związki nitrylowe **78**. Tienylomalononitryl **77** reaguje z jednym równoważnikiem cyklopropenonu **76** w bezwodniku octowym zawierającym β -alaninę tworząc pochodne 3-tia[1.5.3]chinarenu **78** z wysoką wydajnością. Związki **78** utleniano następnie za pomocą PbO_2 uzyskując [3]radialeny **79** z bardzo dobrą wydajnością (Schemat 8). Związek **79** ($X = \text{S}$,

R = *t*-Bu) jest dość stabilny zarówno w fazie stałej, jak i w roztworze w temperaturze pokojowej. Tetrametylowa pochodna **79** (X = S, R = Me) nie została wyizolowana jako ciało stałe, ale jest trwała w temperaturze pokojowej w roztworze [15].



Schemat 8

W podobnym postępowaniu zsyntezowano również analogiczne związki zawierające w miejscu siarki selen **78** (X = Se, R = *t*-Bu) i **79** (X = Se, R = Me), a także związki posiadające w miejscu siarki tellur **78** (X = Te, R = *t*-Bu) i **79** (X = Te, R = Me). W przypadku pochodnej tellurowej zamiast związku **77** do syntezy użyto połączenia **80** [16].

Związki **79** są potencjalnymi akceptorami elektronów dla przewodników organicznych [15,16].

Podsumowanie

W artykule omówiono syntetycznie użyteczne pochodne cyklopropenu, przedstawiając pochodne cyklopropenu zawierające boczne łańcuchy węglowodorowe, pochodne cyklopropanu funkcjonalizowane podstawnikami

metaloorganicznymi oraz chinonowe pochodne cyklopropanu; scharakteryzowano ich syntezy i reaktywność oraz możliwości zastosowań.

Literatura

1. H. E. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds, vol. II, part A – Alicyclic Compounds*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953;
2. M. – C. McKenna, R. J. Kim, C. E. McKenna, *Tetrahedron Lett.* 1995, **36**, 2223;
3. J. R. Al Dulayymi, M. S. Bard, H. H. Hussain, B. J. Alhourani, A. – M. Y. Alhabashna, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 4205;
4. S. M. Blankenship, J. M. Dole, *Postharvest Biology and Technology* 2003, **28**, 1;
5. M. M. Haley, B. Biggs, W. A. Looney, R. D. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* 1995, **36**, 3457;
6. S. Turchi, D. Giomi, C. Capaccioli, R. Nesi, *Tetrahedron* 1997, **53**, 11711;
7. M. A. Kirms, S. L. Salcido, L. M. Kirms, *Tetrahedron Lett.* 1995, **36**, 7979;
8. E. I. Klimova, M. M. Garcia, T. Klimova, C. A. Toledano, R. A. Toscano, L. R. Ramirez, *J. Organomet. Chem.* 2000, **598**, 254;
9. E. I. Klimova, M. M. Garcia, T. Klimova, J. M. M. Stivalet, S. H. Ortega, L. R. Ramirez, *J. Organomet. Chem.* 2002, **659**, 56;
10. E. I. Klimova, T. Klimova, S. H. Ortega, M. E. Rabell, L. R. Ramirez, M. M. Garcia, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 2395;
11. S. Araki, T. Tanaka, T. Hirashita, J. Setsune, *Tetrahedron Lett.* 2003, **44**, 8001;
12. D. E. Wellman, K. R. Lassila, R. West, *J. Org. Chem.* 1984, **49**, 965;
13. J. L. Benham, R. West, J. A. T. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 5047;
14. D. E. Wellman, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 355;
15. K. Takahashi, S. Tarutani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 519;
16. S. Tarutani, T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, K. Takahashi, *Chem. Lett.* 1997, 627;

Adrian Zając

Tomasz Girek

Józef Drabowicz

Synthetically useful reactions of cyclopropene derivatives

Abstract: Syntheses and reactivity of cyclopropene derivatives bearing side carbon chains, metalloorganic substituents and quinone-like substituents are presented. The selected properties of these compounds are also described.

Keywords: cyclopropene, cyclopropenone, ferrocenylcyclopropene, quinocyclopropene, cycloaddition.