

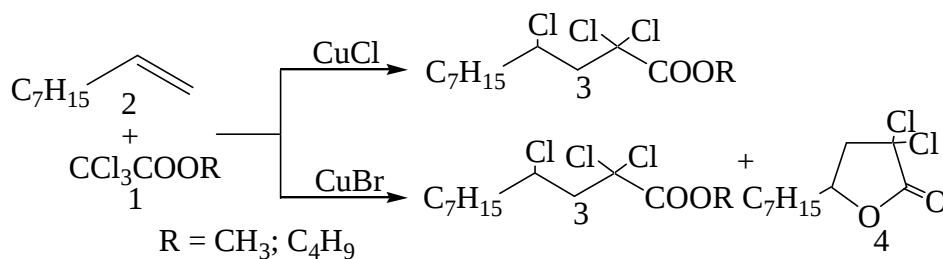
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.0+547.1

ЗАВИСИМОСТЬ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ОТ ПРОТИВОИОНА МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Алкилирование алкенов эфирами трихлоруксусной кислоты под влиянием оксида и хлорида одновалентной меди – хорошо известный метод функционализации органических молекул [1,2]. Детали механизма этого превращения неизвестны, но есть предположение о том, что оно происходит как окислительно-восстановительный процесс. Как известно, аналогичной точки зрения придерживаемся и мы, но в отношении не одной этой, а всех без исключения типов органических реакций. Причем у одних молекул такой перенос электрона происходит как двухэлектронный, а у других – как одноэлектронный процесс окисления [3]. Именно в последнем случае, когда сила сродства реагента оказывается недостаточно большой, обнаруживается зарождение радикальной частицы [4]. Если эта точка зрения соответствует действительности, то следовало бы ожидать существования зависимости каталитической активности соли меди от ее противоиона.

С целью проверки этой версии нами проведено присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты **1** к нонену-1 **2** в присутствии хлорида и бромиды одновалентной меди. Оказалось, в одинаковых условиях катализируемая CuCl реакция дает только продукт 1:1 присоединения, а CuBr – смесь двух соединений в соотношении почти 1:9. Выяснилось, что одно из них – продукт 1:1 присоединения, который получается из тех же реагентов под влиянием хлористой меди. По ИК спектру второе соединение имеет поглощение (1780 см^{-1}), характерное для бутиролактоновой группировки.



Удалось установить также, что при продлении времени проведения реакции происходит увеличение доли лактона (ИК спектральный контроль по соотношению интенсивностей карбонильных групп соединений 3 и 4).

Причина различия поведения бромидов и хлоридов меди, а также наблюдаемой хемоселективности превращения трихлорида 3 в лактон 4 выясняется.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе $\text{DMCO-d}_4\text{-CCl}_4$, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Бутиловый эфир 2,2,4-трихлорундекановой кислоты. Смесь 11 г (0,05 моля) бутилового эфира трихлоруксусной кислоты, 6,3 г (0,05 моля) нонена-1, 0,1 г (0,001 моля) хлористой меди (I), 25 мл сухого бутанола перемешивали при 105°C 20 ч. Затем охладили, отфильтровали CuCl, обработали водным раствором хлорида аммония, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом магния. После удаления толуола остаток перегнали под вакуумом. Выход бутилового эфира 2,2,4-трихлорундекановой кислоты с т. кип. 178°C/4,5 мм рт ст составляет 7,1 г (41,1%).

Спектр ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6), δ , м.д. (J, Гц): 0,90 т (3H, J=6,8, CH_3), 0,98 т (3H, J=7,3, CH_3), 1,26-1,35, м (8H, CH_2), 1,46 м (2H, CH_2CH_3), 1,47 м (2H, CH_2), 1,72 м (2H, CH_2), 1,68-1,88 (2H, CH_2), 2,84 дд (1H, J=15,3 и 3,6, CH_2), 3,03 дд (1H, J=15,3 и 8,5, CH_2), 4,17 м (1H, CHCl), 4,23 м (2H, CH_2O). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730 (C=O).

Метилловый эфир 2,2,4-трихлорундекановой кислоты. Смесь 3,1 г (0,0175 *моля*) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 2,2 г (0,0175 *моля*) нонена-1, 0,1 г (0,001 *моля*) хлористой меди и абсолютного метанола перемешивали при 63°C 20 ч. Затем охладили, отфильтровали CuCl, обработали водным раствором хлорида аммония, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом магния. После удаления толуола остаток перегнали под вакуумом. Выход метилового эфира 2,2,4-трихлорундекановой кислоты с т. кип. 50°C/12 мм рт ст составляет 2,1 г (39,6%).

Спектр ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6), δ , м.д. (J, Гц): 0,90 т (3H, J=6,8, CH_3), 1,26-1,35 (8H, CH_2), 1,47 м (2H, CH_2), 1,68-1,88 (2H, CH_2), 2,84 дд (1H,

$J=15,3$ и $3,6$, CH_2), $3,03$ дд (1H , $J=15,3$ и $8,5$, CH_2), $3,98$ (3H , OCH_3), $4,17$ м (1H , CHCl). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730 (C=O).

Метилловый эфир 2,2,4-трихлорундекановой кислоты и 2,2-дихлор-4-гептилбутиролактон. Смесь $8,5$ г ($0,05$ моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, $6,3$ г ($0,05$ моля) нонена-1, $0,15$ г ($0,001$ моля) CuBr , 30 мл ацетонитрила перемешивали $73-75^\circ\text{C}$ 20 ч, затем охладили, отфильтровали CuBr , обработали водным раствором хлорида аммония. После удаления ацетонитрила остаток промыли водой, экстрагировали эфиром и высушили над сульфатом магния. Затем, удалив эфир, остаток перегнали под вакуумом. Выход продукта реакции с т. кип. $120-122^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. (предположительно смеси метилового эфира 2,2,4-трихлорундекановой кислоты и 2,2-дихлор-4-гептилбутиролактона) составляет $5,6$ г. Действительно, согласно данным ИК спектров, этот продукт содержит две карбонильные группы (при 1730 и 1780 см^{-1}), характерные для сложноэфирной и лактонной группировок, соответственно. По спектрам ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6 , δ , м.д.), соотношение интегралов протонов метильной группы гептильного заместителя [пик $0,90\tau$ (3H , $J=6,8, \text{CH}_3$)] и метоксильной группировки [пик $3,98\tau$ (3H , OCH_3)] соединений близко к значению $9:1$.

ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՁԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՀԱԿԱՌՈՆԻ ԲՆՈՒՅԹԻՑ

Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է նոնեն-1-ի ակիլացման ռեակցիան տրիքլորացախաթթվի մեթիլ և բուտիլ էսթերներով միարժեք պղնձի քլորիդի և բրոմիդի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ միարժեք պղնձի քլորիդի առկայությամբ ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է միայն մեկ արգասիք՝ 2,2,4-ունդեկանաթթվի համապատասխան էսթերը: Նույն ռեակցիան պղնձի բրոմիդի առկայությամբ հանգեցնում է 2 արգասիքների $1:9$ մոլային հարաբերությամբ: Նրանցից մեկը վերը նշված էսթերն է, մյուսը՝ 2,2-դիքլոր-4-հեպտիլբուտիրոլակտոնը: Պղնձի հակաիոնից կախված ռեակցիայի քեմոսեλεκտիվության փոփոխության պատճառները բացահայտվում են:

THE REACTION DIRECTION DEPENDENCE ON THE COPPER CONTRA ION CHARACTER

K. A. PETROSYAN

The addition reaction of nonen-1 and alkyl trichloroacetates was investigated. It was shown that in the presence of copper chloride the sole product of the reaction become the esters of 2,2,4- trichloroundecanoic acid, whereas the same reaction in the presence of cuprous monobromide leads to the mixture of the above mentioned esters and 2,2-dichlor-4-heptilbutirolaktone in the proportion $1:9$. The elucidation of this chemoselectivity alteration origin is in progress.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Murai Sh., Sonuda N., Tsutsumi Sh.* // J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2104.
- [2] *Лули А., Чубар Б.* Солевые эффекты в органической и металло-органической химии. М., Мир, 1991, 376 с.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Барсегян С.В., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2003, т. 39, с. 1275.
- [4] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41(1), с. 134.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

К. А. ПЕТРОСЯН

Поступило 5 IX 2006