

УДК 547.32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ С 1,2-ДИИОДЭТАНОМ

© 2019 г. А. В. Зорин, А. Р. Чанышева*, А. О. Ленкова, В. В. Зорин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

*e-mail: aliyach@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 мая 2018 г.

После доработки 31 мая 2018 г.

Принято к печати 7 июня 2018 г.

При взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития, полученных металлизацией уксусной, масляной и изомасляной кислот диизопропиламидом лития, с 1,2-дииодэтаном в атмосфере аргона в тетрагидрофуране при 20–25°C образуются продукты окислительного сочетания енолят-анионов: янтарная, 2,3-диэтилянтарная и 2,2,3,3-тетраметилянтарная кислоты с выходами 50, 53 и 16% соответственно. Продукты последовательного нуклеофильного замещения атомов иода на алкилоксикарбонильные остатки не были обнаружены.

Ключевые слова: 1,2-дииодэтан, дикарбоновые кислоты, α -карбанионы ацилатов лития, металлизирование, окислительное сочетание

DOI: 10.1134/S0044460X19010219

Ранее было показано, что при взаимодействии дибромалканов с удаленными бромметиленовыми группами с α -карбанионами ацилатов лития последовательно протекает нуклеофильное замещение атомов брома с образованием соответствующих дикарбоновых кислот [1–4]. Нами установлено, что в отличие от них при взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном образуются продукты окислительного сочетания α -карбанионов (соответствующие дикарбоновые кислоты). Исключение составляет реакция α -карбаниона ацетата лития, где параллельно протекают и нуклеофильное замещение, и окислительное сочетание, приводящее, соответственно, к адипиновой и янтарной кислотам [5].

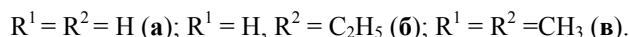
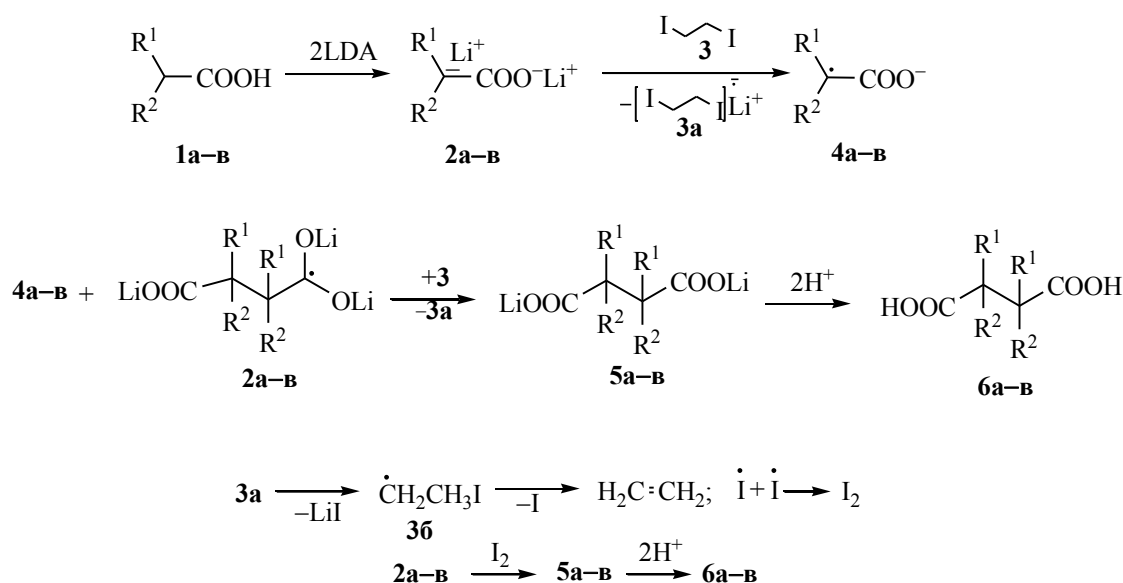
В продолжение этих исследований нами с целью изучения направления протекания реакции исследовано взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дииодэтаном. Установлено, что при взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития **2а–в**, полученных металлизацией соответствующих уксусной (**1а**), масляной (**1б**) и изомасляной (**1в**) кислот под действием диизопропиламида лития (LDA), с 1,2-дииодэтаном **3** в атмосфере аргона в

ТГФ при 20–25°C при соотношении **2:3** = 2:1 образуются янтарная (**6а**), 2,3-диэтилянтарная (**6б**) и 2,2,3,3-тетраметилянтарная (**6в**) кислоты с выходами 50, 53 и 16% соответственно (схема 1). При этом, как и в случае реакции с 1,2-дибромэтаном, выделяется этилен.

Природа образующихся продуктов реакции свидетельствует о том, что, как и при взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном [5], в случае 1,2-дииодэтана протекает окислительно-восстановительный процесс с образованием дикарбоновых кислот **6а–в** – продуктов окислительного сочетания енолятов ацилатов лития **2а–в**. 2,3-Диэтилянтарная кислота **6б** образуется в виде смеси диастереомеров *мезо*- и ($\pm$)-форм в соотношении ~ 2:1. Образование продуктов реакции можно представить по аналогичной схеме [5] через стадию переноса электрона с ацилатов лития **2а–в** на 1,2-дииодэтан **3** (схема 1).

Аналогичная схема образования продуктов окислительного сочетания α -карбанионов предлагалась ранее в реакциях с другими окислительными реагентами [5, 6].

Схема 1.



В отличие от взаимодействия енолятов ацилатов лития с 1,2-дибромэтаном в случае 1,2-диiodэтана образующийся в ходе реакции иодэтильный радикал **36**, по-видимому, полностью элиминирует с образованием этилена и атома иода, так как в продуктах реакции не был обнаружен этилиодид, а при проведении реакции в присутствии спин-ловушки – гекс-1-ена, как описано в работах [5, 7], не было обнаружено ожидаемое производное спин-аддукта (**36** и гекс-1-ена) – октилиодид. Образующийся в ходе реакции иод, вероятно, также участвует в окислительном сочетании как описано в работах [6, 8].

Кроме того, в отличие от взаимодействия енолята ацетата лития с 1,2-дибромэтаном [5], в случае 1,2-диiodэтана продукт последовательного нуклеофильного замещения атомов иода – адипиновая кислота – не был обнаружен, несмотря на большую активность иодалканов в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с бромалканами [9, 10].

Из сопоставления значений выходов дикарбоновых кислот, образующихся в реакциях енолятов ацилатов лития, с 1,2-дибром- и 1,2-диiodэтаном следует, что зависимость выходов дикарбоновых кислот от строения α -карбанионов ацилатов лития в целом сохраняется (**6б** > **6а** > **6в**).

Взаимодействие карбоновых кислот с 1,2-диiodэтаном. К раствору 0.02 моля LDA в 30 мл

абсолютного ТГФ, охлажденному до 0–5°C в атмосфере аргона прибавляли при перемешивании раствор 0.01 моля карбоновой кислоты **1а–в** в 20 мл абсолютного ТГФ. Реакционную смесь нагревали до 35–40°C и перемешивали 40 мин, затем смесь охлаждали до 20–25°C. В реакционную смесь добавляли 0.005 моля 1,2-диiodэтана **3** в 20 мл абсолютного ТГФ и перемешивали в течение 2 ч. При этом реакционная смесь в ходе реакции приобретает темную окраску из-за образующегося иода. К полученной смеси добавляли 30 мл дистиллированной воды. Водный слой обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты до pH = 1 и экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 30 мл). Объединенные экстракты сушили Na₂SO₄. После упаривания эфира образовывались кристаллы дикарбоновых кислот **6а–в**.

Фиксацию этилена осуществляли в виде 1,2-дибромэтана с помощью брома, как описано в работе [5]. Раствор брома в тетрахлорметане с поглощенным газом анализировали методами ГЖХ и ХМС. Аналогично проводили опыты в присутствии гекс-1-ена, который добавляли в колбу совместно с 1,2-диiodэтаном в эквимольных количествах.

Температуры плавления дикарбоновых кислот удовлетворительно совпадают с литературными данными [11, 12].

Янтарная кислота (6а). Т. пл. 188–189°C. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.40 с (4H, CH₂). Спектр

ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 28.54 (CH_2), 179.63 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 101 (15), 100 (49), 74 (69), 72 (18), 56 (36), 55 (95), 46 (10), 45 (100), 44 (41), 43 (15), 42 (13), 40 (15).

2,3-Диэтилянтарная кислота (6б). Т. пл. 127–133°C.

мезо-2,3-Диэтилянтарная кислота. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.90 т (6H, CH_3), 1.52–1.70 м (2H, CH_2), 1.70–1.87 м (2H, CH_2), 2.63–2.70 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 11.09 (CH_3), 22.20 (CH_2), 46.79 (CH), 182.08 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 128 (25), 101 (44), 100 (13), 99 (21), 88 (19), 87 (30), 84 (50), 83 (34), 73 (37), 70 (20), 69 (75), 57 (10), 56 (46), 55 (100), 53 (13), 45 (28), 44 (26), 43 (32), 42 (43), 41 (65), 40 (16).

(±)-2,3-Диэтилянтарная кислота. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.05 т (6H, CH_3), 1.87–1.90 м (4H, CH_2), 2.70–2.80 м (2H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 13.03 (CH_3), 22.36 (CH_2), 48.48 (CH), 182.88 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 128 (20), 101 (14), 100 (10), 99 (26), 88 (35), 87 (53), 84 (28), 83 (34), 73 (65), 70 (33), 69 (100), 56 (36), 55 (88), 53 (12), 45 (28), 44 (39), 43 (29), 42 (37), 41 (58), 40 (23).

2,2,3,3-Тетраметилянтарная кислота (6в). Т. пл. 170–171°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.20 с (12H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 17.32 (CH_3), 48.50 (C), 179.36 ($\text{C}=\text{O}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 88 (100), 87 (10), 84 (49), 83 (25), 73 (52), 71 (14), 70 (46), 69 (80), 59 (34), 57 (10), 56 (15), 55 (30), 45 (19), 44 (46), 43 (43), 42 (19), 41 (88), 40 (28).

1,2-Дибромэтан. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 109 (94), 108 (4), 107 (100), 105 (3), 95 (4), 93 (5), 80 (6), 78 (6), 44 (19), 40 (3).

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записаны в CDCl_3 - $d_1 + \text{CF}_3\text{COOH}$ на спектрометре Bruker AM-300 [300.13 (^1H) и 75.47 МГц (^{13}C)]. Хромато-масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да). Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя – 280°C, температура ионизационной камеры – 200°C. Анализ проводили в режиме программирования

температуры от 50 до 280°C со скоростью 10 град/мин, газ-носитель – гелий (1.1 мл/мин).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках базовой части государственного задания (№ 4.6451.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Durr A.M., Jr., Eby H.H., Newman M.S. Pat. 3210404 (1965). USA // С. А. 1966. Vol. 64. P. 1968d.
2. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2015. Т. 22. № 4. С. 53.
3. Kofron W.G., Hauser C.R. // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35. P. 2085. doi 10.1021/jo00831a107
4. Bahl J.J., Bates R.B., Beavers W.A., Mills N.S. // J. Org. Chem. 1976. Vol. 41. P. 1620. doi 10.1021/jo00871a030
5. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Чанышева А.Р., Зорин В.В. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 6. С. 914; Zorin A.V., Zaynashchev A.T., Chanysheva A.R., Zorin V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 6. P. 914. doi 10.1134/S1070363215060043
6. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. // Баш. хим. ж. 2014. Т. 21. № 2. С. 99.
7. Билевич К.А., Охлобыстин О.Ю. // Усп. хим. 1968. Т. 37. С. 2162.
8. Renaud P., Fox M. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. P. 3745. doi 10.1021/jo00251a015
9. Беккер Г., Бергер В., Домике Г., Фангхелэн Е., Фауст Ю., Фишер М., Генц Ф., Гевалд К., Глух Р., Майер Р., Мюллер К., Павел Д., Шмидт Х., Шольберг К., Шветлик К., Сайлер Е., Зеппенфилд Г. Органикум: Практикум по органической химии. М.: Мир, 1979. С. 246.
10. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир, 1972. 576 с.
11. Фрейдлин Г. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978. 518 с.
12. Ebersson L. // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. P. 40. doi 10.3891/acta.chem.scand.13-0040

Reactions of Lithium Acylates α -Carbanions with 1,2-Diodoethane

A. V. Zorin, A. R. Chanysheva*, A. O. Lenkova, and V. V. Zorin

Ufa State Oil Technical University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

**e-mail: aliyach@mail.ru*

Received May 31, 2018

Revised May 31, 2018

Accepted June 7, 2018

The reactions of lithium acylates α -carbanions, obtained by metallation of acetic, butyric, and isobutyric acids with lithium diisopropylamide, reacted with 1,2-diiodoethane in an argon atmosphere in tetrahydrofuran at 20–25°C proceeded through oxidative cross-coupling of enolate anions to form succinic, 2,3-diethylsuccinic and 2,2,3,3-tetramethylsuccinic acids with yields of 50, 53, and 16%, respectively. The products of sequential nucleophilic substitution of iodine atoms with alkyloxycarbonyl species were not detected.

Keywords: 1,2-diiodoethane, dicarboxylic acids, lithium acylates α -carbanions, metallation, oxidative cross-coupling