

УДК 547.712:547.124

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -КАРБАНИОНОВ АЦИЛАТОВ ЛИТИЯ С ТЕТРАБРОММЕТАНОМ

©2019 г. А. В. Зорин*, А. Т. Зайнашев, В. В. Зорин

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1
*e-mail: chemist.518@mail.ru

Поступила в редакцию 15 апреля 2019 г.
После доработки 10 августа 2019 г.
Принята к публикации 13 августа 2019 г.

При взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития, полученных металлизацией этановой (бутановой или 2-метилпропановой) кислоты диизопропиламидом лития в тетрагидрофуране в атмосфере аргона, с тетрабромметаном при нормальных условиях (20–25°C) в течение 2 ч образуется бутандиовая кислота или ее 2,3-диэтил-, 2,2,3,3-тетраметилзамещенные производные, а также соответствующие 2-бромкарбоновые кислоты и бромформ. Обсуждается влияние природы галогена в тетрагалогенметане (CCl₄, CBr₄) на селективность образования продуктов.

Ключевые слова: дикарбоновые кислоты, α -карбанионы ацилатов лития, металлизирование; окислительное сочетание, перенос электрона, тетрабромметан, бромирование, 2-бромкарбоновые кислоты.

DOI: 10.1134/S0514749219100100

Известно, что при действии тетрагалогенметанов на α -карбанионы карбонил- и карбоксилсодержащих соединений последние подвергаются галогенированию или полигалогенированию [1, 2].

α -Карбанионы, генерируемые обработкой насыщенных или ненасыщенных эфиров карбоновых кислот диизопропиламидом лития в ТГФ при –78°C в инертной атмосфере, быстро реагируют с тетрагалогенметанами (CCl₄, CBr₄) с образованием эфиров α -галогенкарбоновых кислот с высокими выходами (75–95%) [2].

Ранее нами было показано, что, в отличие от [2], при взаимодействии α -карбанионов ацилатов лития с тетрахлорметаном в ТГФ в атмосфере аргона при нормальных условиях (20–25°C) в течение 2 ч образуются дикарбоновые, соответствующие 2-хлоркарбоновые кислоты и хлороформ [3].

Целью данной работы являлось изучение взаимодействия α -карбанионов ацилатов лития с тетрабромметаном и определение влияния природы галогена в тетрагалогенметане на селективность образования дикарбоновых и 2-галогенкарбоновых кислот, являющихся ценными про-

дуктами органического синтеза (мономеров, аминокислот, пластификаторов, широкого круга биологически активных соединений и др.).

В условиях, аналогичных [3], изучены реакции α -карбанионов ацилатов лития **2a–c**, полученных металлизацией этановой (**1a**), бутановой (**1b**) и 2-метилпропановой кислот (**1c**) диизопропиламидом лития (LDA) в ТГФ в атмосфере аргона, с тетрабромметаном (**3**).

Установлено, что при мольном соотношении реагентов **1a–c**:LDA:**3** = 1:2:1 образуются соответственно бутандиовая (**8a**), 2,3-диэтилбутандиовая (**8b**), 2,2,3,3-тетраметилбутандиовая (**8c**) кислоты, а также бромэтановая (**10a**), 2-бромбутановая (**10b**), 2-бром-2-метилпропановая (**10c**) кислоты и бромформ (**12**) (см. таблицу).

Кислота **8b** образуется в виде смеси диастереомеров *мезо*- и (\pm)-форм в соотношении ~ (8 \div 10):1, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и хроматомакс-спектрометрии (ХМС).

Анализ полученных продуктов **8a–c**, **10a–c**, **12** позволяет предположить, что их образование также связано с переносом электрона с α -карбаниона

Схема 1.

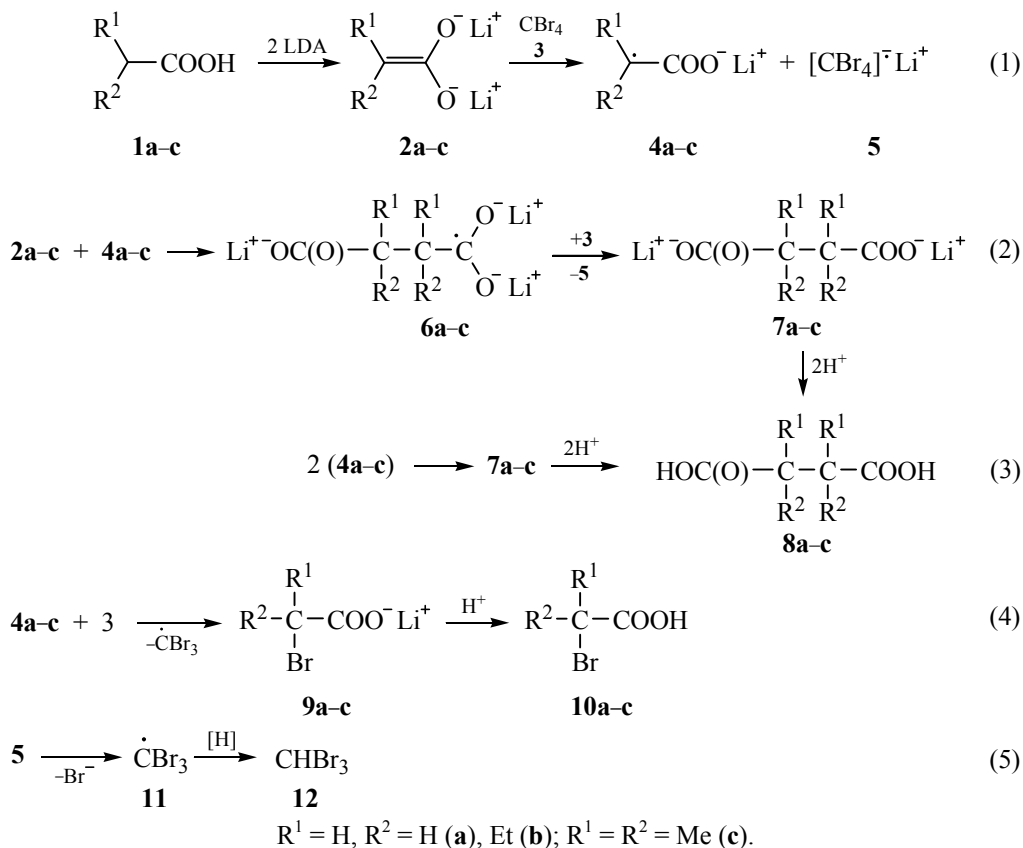
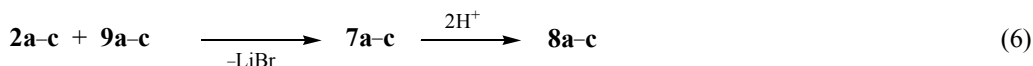


Схема 2.



ацилата лития (2) на тетрабромметан (3) и последующими моно- и бимолекулярными превращениями образующихся анион-радикалов 4a-c и 5 (схема 1).

Бромоформ (12) образуется в результате отрыва атома водорода трибромметильным радикалом 11 от растворителя.

Дикарбоновые кислоты 8a-c могут также образовываться в реакции нуклеофильного замещения атома брома в литиевой соли 2-бромкарбоновой кислоты 9a-c, возникающей в ходе реакции, на оксикарбонилалкильный остаток под действием α-карбаниона ацилата лития 2a-c (схема 2) [4].

При исследовании влияния соотношения реагентов на выходы продуктов реакции выявлено, что при мольном соотношении реагентов (2a-c):(3) = 2:1 селективность образования продуктов также существенно меняется по сравнению с селектив-

ностью их образования при соотношении (2a-c):(3) = 1:1 (см. таблицу).

Из сопоставления данных таблицы с выходами продуктов взаимодействия α-карбанионов ацилатов лития с тетрахлорметаном [3] видно, что с увеличением мольного соотношения α-карбанион:СВr₄ наблюдается аналогичная тенденция, как и в реакциях с ССl₄ (выходы дикарбоновых кислот возрастают, а селективность образования α-бромкарбоновых кислот несколько снижается), при этом существенно уменьшается содержание бромоформа в продуктах реакций. В избытке тетрабромметана (мольное соотношение реагентов (2a-c):(3) = 1:40) существенно снижается селективность образования дикарбоновых кислот, а содержание в реакционной смеси α-бромкарбоновых кислот и бромоформа заметно возрастает.

С целью доказательства анион-радикального пути образования дикарбоновых кислот в тех же

Выходы продуктов реакции α -карбанионов ацилатов лития **2a–c** с тетрабромметаном (**3**)^a.

Соотношение исходных реагентов		Выход продуктов реакции, % от теоретического				
		дикарбоновая кислота	%	2-бромкарбоновая кислота	%	бромформ (12), %
2a:3	2:1		61		1	12
	1:1	8a	51	10a	7	48
	1:40		31		28	41
2b:3	2:1		79		12	22
	1:1	8b	51	10b	37	36
	1:40		25		43	39
2c:3	2:1		32		20	20
	1:1	8c	4	10c	49	31
	1:40		7		51	38

^a 20–25°C, растворитель – ТГФ, инертная атмосфера (Ar), 2 ч.

условиях проведена реакция α -карбанионов ацетата лития **2a** с тетрабромметаном (**3**) в присутствии гепт-1-ена (**13**) в качестве «спин-ловушки». Методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрии (ХМС) в реакционной смеси был обнаружен 1,1,1,3-тетрабромоктан (**15**), что является доказательством возникновения в ходе реакции трибромметильных радикалов **11** (схема 3).

Для идентификации 1,1,1,3-тетрабромоктана (**15**) осуществлен его встречный синтез в реакции гепт-1-ена (**13**) с тетрабромметаном в присутствии перекиси бензоила [5].

При проведении взаимодействия α -карбанионов ацилатов лития **2a–c** с тетрабромметаном (**3**) при мольном соотношении реагентов (**2a–c**):(**3**) = 2:1 возрастает селективность образования дикарбоновых кислот, что свидетельствует об ускорении

реакции (2), а при проведении реакции в избытке тетрабромметана происходит увеличение выхода 2-бромкарбоновых кислот, указывающее на ускорение реакции (4).

Также установлено, что при проведении реакции при мольном соотношении реагентов (**2a**):(**3**) = 2:1 в присутствии гепт-1-ена (**13**) при прочих равных условиях, наряду с 1,1,1,3-тетрабромоктаном (**15**), образуется 1,1-дибром-2-пентилциклопропан (**16**), обнаруженный методами ГЖХ и ХМС. Образование этого продукта убедительно свидетельствует о возникновении в ходе реакции дибромкарбенов (схема 4).

Следует отметить, что при проведении реакции в присутствии гепт-1-ена (**13**) в избытке тетрабромметана (как и в случае CCl₄ [3]) продукт [2+1]-циклоприсоединения – 1,1-дибром-2-пентилциклопропан (**16**) – отсутствует полностью, а при

Схема 3.

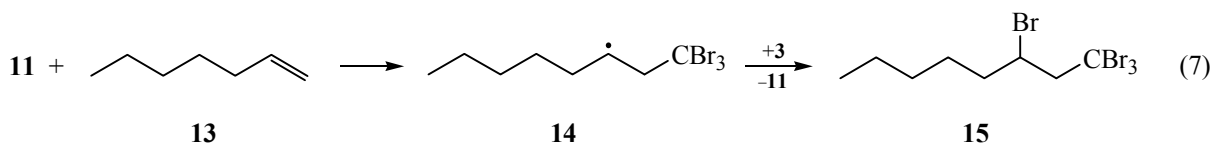


Схема 4.

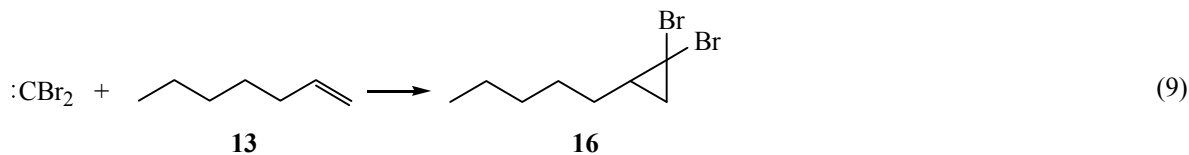
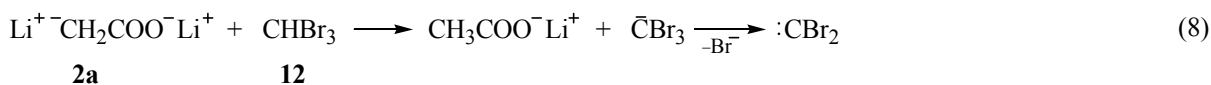
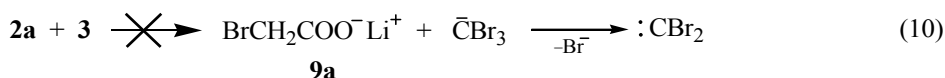


Схема 5.



соотношении реагентов $2\mathbf{a}:\mathbf{3} = 1:1$ – образуется в следовых количествах. Следовательно, дибромкарбен образуется исключительно из бромформа, возникающего в ходе реакции по анион-радикальному пути, а не в результате переноса электрофильного брома с молекулы тетрабромметана на α -карбанион (схема 5).

1,1-Дибром-2-пентилциклопропан (**16**) был получен встречным синтезом в реакции гепт-1-ена (**13**) с бромформом (**12**) при нагревании в щелочных условиях с добавлением триэтилбензил-аммоний хлорида [6, 7] и идентифицирован с использованием методов ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии и ХМС.

Таким образом, из сопоставления полученных результатов (см. таблицу) с выходами продуктов взаимодействия α -карбанионов ацилатов лития с тетрахлорметаном [3] следует, что при мольном соотношении α -карбанион: CHlg_4 (Hlg: Br, Cl) = 2:1 выходы α -бромкарбоновых кислот заметно ниже, чем α -хлоркарбоновых кислот, что, вероятно, связано с более эффективным протеканием нуклеофильного замещения атома брома, по сравнению с атомом хлора, на α -оксикарбонилметильный остаток в α -галогенкарбоновых кислотах [реакция (**6**)] под действием соответствующего α -карбаниона ацилата лития. Очевидно, что вклад этой реакции в образование дикарбоновых кислот в случае взаимодействия α -карбанионов ацилатов лития с тетрабромметаном существенно выше, чем при их взаимодействии с тетрахлорметаном.

В целом, взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития с тетрабромметаном протекает аналогично реакции с тетрахлорметаном и происходит через стадию одноэлектронного окисления α -карбаниона ацилата тетрагалогенметаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали соединения с чистотой не менее 99% (Sigma-Aldrich, Merk, Fluka, Acros и др.). Спектры ЯМР синтезированных соединений записаны на спектрометре Bruker AM-300 (США) [300 МГц (^1H), 75.47 МГц (^{13}C)] относительно ТМС, в качестве растворителя использовали CDCl_3 –

CF_3COOH . Хроматомасс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (Япония), электронная ионизация при 70 эВ. Использовали капиллярную колонку HP-1MS (30м×0.25мм×0.25мкм), 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).

Взаимодействие α -карбанионов ацилатов лития $2\mathbf{a}$ –с с тетрабромметаном (13**)** проводили по методике, описанной ранее [3] для взаимодействия α -карбанионов ацилатов лития $2\mathbf{a}$ –с с тетрахлорметаном.

Аналогично проводили опыты в присутствии гепт-1-ена (**13**), который добавляли в колбу вместе с тетрабромметаном в эквимолярных количествах. По окончании реакции органические фазы анализировали методами ГЖХ и ХМС.

Данные спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для полученных соединений (**8a–c**, **10a–c**, **15**, **16**) соответствуют описанному в литературе [3, 6, 8, 9].

Бутандиовая кислота (8a). Т.пл. 188–189°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.40 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.54 (CH_2), 179.63 (C=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-Диэтилбутандиовая кислота (8b). Т.пл. 127–133°C.

мезо-2,3-Диэтилбутандиовая 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 , м.д.: 11.09 (CH_3), 22.20 (CH_2), 46.79 (CH), 182.08 (C=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-Диэтилбутандиовая 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 , м.д.: 13.03 (CH_3), 22.36 (CH_2), 48.48 (CH), 182.88

(C=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-Тетраметилбутандиовая кислота (8с).

Т.пл. 170–171°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.20 с (12H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 17.32 (CH_3), 48.50 (C), 179.36 (C=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).

Бромэтановая кислота (10а). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 4.26 с (2H, BrCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 24.79 (BrCH_2), 173.57 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 140 (46) и 138 (47) [M] $^+$, 96 (95), 95 (37), 94 (100), 93 (41), 81 (12), 79 (12), 56 (79), 45 (52), 44 (32), 43 (12), 42 (60), 41 (20), 40 (14).

2-Бромбутановая кислота (10б). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 1.21 т (3H, CH_3), 1.96–2.20 м (2H, CH_2), 4.23 т (1H, CHBr). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 11.13 (CH_3), 28.30 (CH_2), 46.45 (CHBr), 177.97 (C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 140 (51), 138 (53), 87 (39), 69 (18), 55 (9), 45 (51), 43 (38), 42 (28), 41 (100), 40 (12).

2-Бром-2-метилпропановая кислота (10с). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 1.96 с (6H, 2CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CDCl}_3$), δ , м.д.: 30.16 (2CH_3), 54.39 (CBr), 178.79 (C, C=O). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 121 (6), 123 (6), 87 (100), 59 (48), 45 (32), 43 (19), 42 (21), 41 (90), 40 (11).

1,1,1,3-Тетрабромоктан (15). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.26 т (3H, CH_3), 1.55–1.70 м (4H, CH_2), 1.75–1.95 м (2H, CH_2), 2.15–2.35 м (2H, CH_2), 3.77 д.д (1H, CH_α , J 16.17, 4.88), 4.11 д.д (1H, CH_β , J 16.17, 4.58), 4.45–4.52 м (1H, CHBr). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.75 (CH_3), 23.29 (CH_2), 27.45 (CH_2), 30.90 (CH_2), 38.30 (CH_2), 42.46 (CH_2), 52.17 (CHBr), 63.04 (CBr_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199 (11), 189 (19), 187 (20), 108 (16), 107 (100), 83 (18), 79 (20), 67 (12), 65 (10), 56 (11), 55 (59), 53 (11), 43 (31), 41 (50).

1,1-Дибром-2-пентилциклопропан (16). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.91 т (3H, CH_3), 1.17–1.26 м (2H, CH_2), 1.24–1.41 м (2H, CH_2), 1.26–

1.57 м (2H, CH_2), 1.31–1.42 м (2H, CH_2), 1.34–1.44 м (2H, CH_2), 1.41–1.57 м (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 14.00 (CH_3), 22.54 (CH_2), 27.99 (CH_2), 28.50 (CH_2), 29.73 (CH_2), 31.44 (CH), 32.57 (CH_2), 43.03 (CCl_2). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 109 (94), 84 (11), 83 (17), 69 (53), 67 (72), 56 (100), 55 (64), 53 (25), 51 (13), 43 (73), 42 (54), 41 (76), 39 (36), 32 (12).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 4.6451.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers C.Y., Malte A.M., Matthews W.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7510. doi 10.1021/ja01054a049
2. Arnold R.T., Kulenovic S.T. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3687. doi 10.1021/jo00413a010
3. Зорин А.В., Зайнашев А.Т., Зорин В.В. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 60. [Zorin A.V., Zaynashev A.T., Zorin V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 42.] doi 10.1134/S1070428019010068
4. Зорин А.В., Чанышева А.Р., Зорин В.В. *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* **2016**, *59*, 19. [Zorin A.V., Chanysheva A.R., Zorin V.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **2016**, *59*, 19.]
5. Kharasch M.S., Jensen E.V., Urry W.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1100. doi 10.1021/ja01197a035
6. Makosza M., Wawrzyniewicz M. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 4659. doi 10.1016/S0040-4039(01)88775-X
7. Загидуллин А.А., Зорин А.В., Зорин В.В. *ЖОХ.* **2016**, *86*, 1659. [Zagidullin A.A., Zorin A.V., Zorin V.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 2307.] doi 10.1134/S1070363216100108
8. Чанышева А.Р., Зорин А.В., Зорин В.В. *Баш. хим. ж.* **2014**, *21*, 99. [Chanysheva A.R., Zorin A.V., Zorin V.V. *Bash. Khim. Zh.* **2014**, *21*, 99.]
9. Ransley D.L. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2618. doi 10.1021/jo01261a028

Intereaction of α -Carbanions of Lithium Acylates with Carbon Tetrabromide

A. V. Zorin*, A. T. Zaynashev, and V. V. Zorin

Ufa State Petroleum Technological University, 450062, Russia, Ufa, ul. Kosmonavtov 1

**e-mail: chemist.518@mail.ru*

Received March 27, 2019; revised May 13, 2019; accepted May 30, 2019

The interaction of α -carbanions of lithium acylates obtained by metallation of ethanoic (butanoic or 2-methylpropanoic) acid with lithium diisopropylamide in tetrahydrofuran under argon atmosphere, with carbon tetrachloride under normal conditions (20–25°C) leads to the formation of butanedioic acid or its 2,3-diethyl-, 2,2,3,3-tetramethylsubstituted derivatives, as well as the corresponding 2-chlorocarboxylic acids and chloroform. The effect of halogen in carbon tetrahalide on the selectivity of product formation is discussed.

Keywords: bromination; 2-bromocarboxylic acids; α -carbanions of lithium acylates; carbon tetrabromide; dicarboxylic acids; electron transfer; metalation; oxidative coupling